

PEM-Brennstoffzellen mit spritzgegossenen Bipolarplatten aus hochgefülltem Graphit-Compound

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEUR

genehmigte Dissertation

von

Can Kreuz

aus

Siegen

Referentin: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Heinzel

Korreferent: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Witt

Tag der mündlichen Prüfung: 11. April 2008

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Zentrum für BrennstoffzellenTechnik gGmbH in Duisburg.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Angelika Heinzl, Leiterin des Zentrums für BrennstoffzellenTechnik und Inhaberin des Lehrstuhls für Energietechnik an der Universität Duisburg-Essen für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit sowie für Ihr stetes Interesse, ihre Diskussionsbereitschaft und ihre wertvollen Ratschläge während der Bearbeitung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Gerd Witt danke ich sehr herzlich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. Falko Mahlendorf möchte ich für die inhaltliche, fachliche und strukturelle Betreuung und seine Anregungen zu dieser Arbeit danken, ebenso wie meinem Vorgänger Herrn Dr. Oliver Niemzig, der mich für dieses Thema begeistern konnte.

Zudem möchte ich mich bei meinen Kollegen des ZBT und des Fachgebiets Energietechnik für die konstruktive und hilfreiche Zusammenarbeit und die Unterstützung bei der Umsetzung dieser Arbeit danken. Der freundschaftlich kollegiale Teamgeist ist mir stets ein wichtiger Ansporn für mein Engagement. Mein besonderer Dank gilt Herrn Joachim Bindemann für seine vielfältige, praktische und kollegiale Unterstützung sowie seinen vielen sehr hilfreichen Anregungen bei den praktischen Arbeiten.

Außerordentliche Unterstützung fand ich durch die mechanische Werkstatt der Universität Duisburg-Essen während der Herstellung der vielen Konstruktionen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Für die sehr lehrreiche und menschliche Zusammenarbeit möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt und ganz besonders beim Werkstattleiter Herrn Ulrich Visser und Herrn Michael Eisenhuth bedanken.

Zudem möchte ich mich bei den zahlreichen Studenten bedanken, die in ihren jeweiligen Studien-, Diplom- oder Projektarbeiten einen wichtigen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leisteten. In diesem Zusammenhang möchte ich mich ganz besonders bei Frau Dipl.-Ing. Nina Heißen und Herrn cand. arch. nav. Holger Nürnberg bedanken.

Für seine Unterstützung während der Korrekturarbeiten danke ich Herrn Dr. Herbert Ranz.

Meinen Eltern möchte ich für ihre immerwährende Unterstützung und der Familie meiner Schwester für den so wichtigen familiären Zusammenhalt danken. Für ihr Verständnis und ihren Beistand danke ich meiner Freundin Julia Ranz.

Duisburg, Juni 2008

Can Kreuz

Für Leonie und Felix

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Kurzfassung	V
Abstract	VII
1 Einleitung	1
1.1 Motivation der Arbeit	2
1.2 Aufbau der Arbeit.....	3
2 Bipolarplatten in PEM-Brennstoffzellen.....	5
2.1 Anforderungen an Bipolarplatten	7
2.1.1 Chemische Resistenz.....	7
2.1.2 Elektrische Widerstände.....	8
2.1.3 Verarbeitbarkeit.....	9
2.1.4 Thermische Leitfähigkeit.....	9
2.1.5 Formstabilität.....	10
2.1.6 Gasdichtheit	10
2.1.7 Gewicht und Volumen	11
2.1.8 Ökonomische und ökologische Anforderungen	11
2.2 Werkstoffe für Bipolarplatten.....	12
2.3 Stand der Technik zu Bipolarplatten	14
2.3.1 Metallische Bipolarplatten.....	14
2.3.2 Compound-Bipolarplatten.....	16
3 Entwicklung graphitischer Compounds	20
3.1 Untersuchungen an ternären Compound-Systemen.....	20
3.1.1 Probenherstellung	21
3.1.2 Probenvermessung	22
3.1.3 Messergebnisse	26
3.2 Entwicklung spritzgießfähiger Compounds.....	33
4 Herstellung des Graphit-Compounds	36
4.1 Füllstoffkomponenten	36
4.1.1 Graphit	36
4.1.2 Leitruß.....	38
4.2 Kunststoff als Bindemittel.....	39
4.2.1 Polypropylen	40

4.2.2	Hochtemperaturthermoplaste	40
4.2.3	Additive	41
4.3	Vormischen der Füllstoffkomponenten	42
4.4	Zudosieren der Komponenten	43
4.5	Extrusionsprozess	44
4.5.1	Doppelschneckenextruder	45
4.5.2	Granulierung	47
4.6	Dosier- und Prozessdaten	48
5	Entwurf und Konstruktion spritzgießbarer Bipolarplatten	51
5.1	Konzept 1 - Einteilige Bipolarplatte	52
5.2	Konzept 2 - Zweiteilige Bipolarplatte	55
5.2.1	Konzeptionelle Festlegungen	55
5.2.2	Entwurfsdetails	56
5.2.3	Konstruktionsdaten	57
6	Spritzgießtechnische Herstellung von Bipolarplatten	60
6.1	Die Spritzgießmaschine	61
6.1.1	Aufbau	63
6.1.2	Spritzaggregat	64
6.1.3	Werkzeugaufspannplatten	65
6.1.4	Auswerfersystem	65
6.1.5	Besonderes Zubehör	66
6.2	Das Spritzgießwerkzeug	68
6.3	Der Spritzgießprozess	70
6.3.1	Prozessparameter	73
6.3.2	Prozesskennwerte	79
6.4	Variation der Spritzprozessparameter	83
7	Rheologische Eigenschaften hochgefüllter Graphit-Compounds ..	89
7.1	Angewendete Messmethodik	92
7.1.1	Rheologie-Messdüse	93
7.1.2	Datenaufnahme	95
7.1.3	Messablauf	96
7.1.4	Messergebnisse	98
7.2	Datenauswertung	101
7.2.1	Messreihe 1 - Verschiedene Düsengeometrien	101
7.2.2	Messreihe 2 - Variation der Spritzaggregattemperaturen	109
7.3	Vergleich und Beurteilung der Messergebnisse	110
8	Elektrische Widerstände spritzgegossener Bipolarplatten	113

8.1	Festlegung der Einzelwiderstände	115
8.2	Widerstandsmessapparatur	116
8.2.1	Grundvermessung der Gasdiffusionsmedien	119
8.3	Vorbehandlung der Messproben	120
8.4	Messablauf	122
8.5	Messergebnisse	124
8.6	Beurteilung der Ergebnisse	132
8.6.1	Vergleich verschiedener Compound-Widerstände	133
9	Warmformbeständigkeit	135
9.1	Warmformbeständigkeits-Messapparatur	135
9.1.1	Grundvermessung der Apparatur	136
9.2	Messablauf	137
9.3	Messergebnisse	140
9.4	Langzeitversuch	143
10	Anwendung spritzgegossener Bipolarplatten in PEM-Brennstoffzellen-Stacks	147
10.1	Konstruktion der Brennstoffzelle	147
10.2	Montage der Brennstoffzelle	151
10.3	Betriebsdaten von Brennstoffzellen mit Spritzgieß-Bipolarplatten	152
11	Zusammenfassung und Ausblick	155
12	Anhang	158
12.1	Einspritzkennwerte	158
12.2	Volumenstromabhängige Einspritzleistungen	160
12.3	Prozessabhängige Widerstandsverteilung	163
12.4	Produkt aus Widerstand und Einspritzenergie	165
12.5	Flächenscan-Widerstandsuntersuchung an spritzgegossenen Bipolarplatten	166
13	Quellenverzeichnis:	170
14	Abbildungsverzeichnis	175
15	Diagrammverzeichnis	178
16	Tabellenverzeichnis	184

Kurzfassung

Alternative Energiesysteme liegen nicht nur im Trend, sondern sind schon mittelfristig zwingend notwendig, um den zukünftigen Energiebedarf sinnvoll zu decken. Die Brennstoffzellentechnologie stellt eine interessante Alternative zu konventionellen Energiewandlungssystemen dar. Zur Markteinführung der Brennstoffzellentechnologie müssen die derzeit noch sehr hohen Kosten zur Herstellung der Bauteile erheblich reduziert werden. Dabei bietet die Brennstoffzelle den entscheidenden Vorteil, dass sie nur aus wenigen, sich wiederholenden Einzelkomponenten besteht. Die Nutzung von Massenproduktionstechnologien zur Verarbeitung der Einzelteile liegt nahe, wobei die komplexen elektrochemischen Prozesse innerhalb der Brennstoffzelle besondere Anforderungen an die zu verarbeitenden Materialien stellen. Dies führte bisher zur Verwendung sehr teurer Rohstoffe, die einer kostengünstigen Massenproduktionstechnologie entgegenstehen.

Die Identifizierung nachhaltig zu beziehender und günstiger Rohstoffe, ihre Verarbeitung in einem ebenso kostengünstigen wie reproduzierbaren Produktionsverfahren sowie die Entwicklung von Brennstoffzellenkomponenten, die den Anforderungen des Produktionsprozesses gerecht werden, sind die zu lösenden Kernaufgaben, bevor sich die Brennstoffzellentechnologie in einem Markt etablieren kann.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der spritzgießtechnischen Verarbeitung hochgefüllter Graphit-Compounds zu Bipolarplatten in PEM-Brennstoffzellen mit einem Leistungsbereich von 100 - 500 Watt. Dabei wird ein besonderer Fokus auf die Verbindung der drei fachübergreifenden Bereiche Materialentwicklung, Verarbeitungsprozess und Bauteil-Entwicklung/-Konstruktion gelegt. Spezifiziert werden die Ergebnisse dieser Arbeit durch die verarbeitungsprozessabhängige Charakterisierung der entwickelten und hergestellten Bipolarplatten sowie deren Verwendung in funktionsfähigen Brennstoffzellen.

Abstract

Alternative energy systems are not only in trend, even medium-termed they are extremely necessary to feed the prospective energy demands. The fuel cell technology is an interesting alternative to established energy conversion systems. To get the fuel cell technology into the market the high processing cost of the components need to be reduced significantly. In this view the fuel cell technology offers the essential advantage that a fuel cell consists only of a few repeating components. The use of mass production technologies to process these components suggests itself, but the complex electrochemical processes inside a fuel cell constitute great demands to the materials. Thus leads to the reason, why actually only expensive materials are used, that is contrary to a cost effective mass production.

The identification of sustainable and low-cost raw materials, the processing of these materials in a cost effective and high reproducible production process as well as the development of fuel cell components, that fits to the demands of the mass production process, are the main challenges to be solved, prior the fuel cell technology could be established in the market.

This work concerns with the injection moulding of highly filled graphite compounds to bipolar plates for PEM fuel cells in a power output range between 100 - 500 Watts. A particular focus is laid on the combination of the three multidisciplinary scopes like material development, production technology and component development / design. The results of the work are specified by the process-oriented characterisation of the developed and manufactured bipolar plates as well as their application in a functioning fuel cell.

1 Einleitung

Vor dem aktuellen Hintergrund der Diskussion hinsichtlich einer CO₂-armen zukünftigen Energiewirtschaft zur Reduktion der weltweiten Klimaerwärmung und dem Ausblick einer Verknappung fossiler Energieträger wie Erdöl, Erdgas, Braun- und Steinkohle gilt die Brennstoffzellentechnologie gegenwärtig als eine der aussichtreichsten Entwicklungen für zukünftige Energiewandlungssysteme. Schon heute zeigt sie in verschiedensten Applikationen von portablen Systemen im Unterhaltungs- und Freizeitbereich, über stationäre Anlagen für die Hausenergieversorgung bis hin zu mobilen Anwendungen im automobilen Sektor ihr hohes technologisches Potential auf.

Trotz jahrelanger Entwicklungstätigkeiten auf diesem Gebiet befindet sich die Brennstoffzellentechnik noch immer in einem Labor-Entwicklungsstadium, wobei sie jedoch in einigen Nischenbereichen kurz vor oder auch schon in der Markteinführung steht. Zum Aufbau eines Massenmarktes - für den die Brennstoffzelle durchaus geeignet ist - gilt es aber noch eine Vielzahl technischer Hürden zu bewältigen. Im Besonderen zählen dazu die Fertigungsverfahren der einzelnen Wiederholkomponenten der Brennstoffzelle, namentlich die reaktionsaktive Mehrlagen-Membran, die Dichtungen und die Bipolarplatte, um die Bauteil- und damit die Produktkosten erheblich reduzieren zu können.

Bipolarplatten sind die elektrisch und thermisch leitfähigen Kontaktplatten zwischen den einzelnen aktiven Zellen eines Brennstoffzellen-Stapels. Sie führen die Reaktionsmedien zu und verteilen diese über die Fläche der chemisch reaktiven Membranen. Zusätzlich leiten sie die Reaktionswärme ab, trennen alle Medien gasdicht voneinander sowie nach außen und leiten die mechanischen Anpresskräfte in den Zellstapel.

Neben der reaktiven Mehrlagen-Membran ist die Bipolarplatte ein sehr kostenintensives Bauteil der Brennstoffzelle und macht beim gegenwärtigen Stand der Fertigungstechnik zwischen 30 - 45 % der Brennstoffzellen-Stackkosten aus [Hermann], [Müller]. Die Gründe dafür liegen in den mit feinen Nutstrukturen versehenen Oberflächen bei einer gleichzeitig möglichst geringen Restwandstärke der Bipolarplatte. Gleichzeitig muss das Plattenmaterial in einer aktiven Brennstoffzelle sehr anspruchsvollen chemischen Umgebungsbedingungen widerstehen, ohne dass es dabei zu Korrosionen oder membranschädigender Ionenauslösung kommt. Diese weit reichenden Spezifikationen an die Bipolarplatten und deren Materialien führen zur Anwendung sehr teurer Werkstoffe sowie aufwändiger Verarbeitungsverfahren, die die Kosten der Bipolarplatten auf einem nachhaltig hohen Niveau halten.

Schon seit mehreren Jahren wird an alternativen und kostengünstigen Materialien und Verarbeitungsmethodiken für Bipolarplatten gearbeitet. Neben dünnen, strukturgeprägten Metallfolien, die entweder beschichtet oder unbeschichtet zum Einsatz kommen, haben sich

polymergebundene, hochgefüllte Compound-Materialien auf Graphitbasis als alternative Werkstoffe mit einem hohen Potential zur kostengünstigen Fertigung von Bipolarplatten etabliert. Während Metallfolien mit modernsten Prägeverfahren, wie z.B. dem Hydroforming [Fritz], großserientauglich zu strukturierten Bipolarplatten-Rohlingen verarbeitet werden können, bieten polymergebundene Compounds die Möglichkeit, die Massenproduktionstechnologien der Kunststofftechnik, wie z.B. Heißpressen, Spritzgießen oder Spritzprägen, zur Herstellung von Bipolarplatten anzuwenden.

1.1 Motivation der Arbeit

In Anbetracht des hohen Reduktionsbedarfs der Fertigungskosten für Brennstoffzellen wurden seit 1997 an der Universität Duisburg-Essen und später am Zentrum für Brennstoffzellen-Technik intensive Materialentwicklungen im Bereich hochgefüllter, thermoplastisch gebundener Compounds betrieben [Niemzig]. Auf Basis der empirischen Erfahrungen im Umgang mit diesen Compounds wurde im Jahre 2001 damit begonnen, die Spritzgießtechnik als Verarbeitungsverfahren hochgefüllter Compounds zu Bipolarplatten zu etablieren. Mit Hilfe der Spritzgießtechnik wird die Möglichkeit eröffnet, ein etabliertes, zuverlässiges und hochreproduzierbares Verarbeitungsverfahren für die Herstellung von Graphit-Compound-Bipolarplatten zu nutzen und dabei die Vorteile eines Massenprozesses, besonders in Hinblick auf die erheblich verringerten Produktionskosten, auszuschöpfen. Dazu mussten die bis dahin entwickelten Compounds an die Anforderungen der Spritzgießtechnik angepasst werden. Durch eine Reduktion des Füllstoffanteils im Compound und gleichzeitiger Optimierung der Füllstoffzusammensetzung konnte ein Material identifiziert werden, welches ausreichend geringe Viskositätswerte aufwies, um im Spritzgießverfahren zu dünnen, beidseitig strukturierten Bipolar-Halbplatten verarbeitet zu werden. Durch eine anschließende Optimierung der Spritzgieß- und Werkzeugtechnik, der Bipolarplatten-Konstruktion sowie der Verarbeitungsprozesse sollten die Herstellzeiten (Zykluszeiten) einer Halbplatte deutlich reduziert werden, um weiteres Potential zur Kostenreduktion herauszustellen. Auf Basis dieser Ergebnisse galt es die Möglichkeit aufzuzeigen, hochgefüllte Graphit-Compounds im Spritzgießverfahren zu zellgeeigneten Bipolarplatten verarbeiten zu können.

Ein sehr wichtiges Entwicklungsziel war es, die spritzgießtechnisch hergestellten Bipolarplatten auch in funktionierenden Brennstoffzellen einsetzen zu können. Dazu mussten deren Design angepasst und entsprechende Nachbearbeitungsprozesse aufgebaut werden. Daneben galt es Charakterisierungsmethoden zu entwickeln, die eine erste Basis für eine spätere Massenproduktions-Qualitätssicherung darstellen. Neben der Bestimmung des elektrischen Widerstandsverhaltens sollte in diesem Zusammenhang auch die Materialviskosität und die Warmformbeständigkeit der Compound-Bipolarplatten untersucht werden. Der wichtigste Eignungstest sollte jedoch durch den Einsatz und die Anwendung in

funktionierenden Brennstoffzellen erbracht werden, die in ihrem Aufbau so einfach wie möglich zu gestalten waren, um auch die Herstellung von Kleinserien zu gestatten. Um dieses Ziel zu erreichen, mussten ein Dichtungssystem entwickelt und eine neue Konstruktion der Endplatteneinheiten zur mechanischen Verspannung des Stacks, zur Abnahme der elektrischen Leistung sowie zur Medienzu- und -abfuhr erarbeitet werden.

1.2 Aufbau der Arbeit

Das Kapitel 2 stellt zunächst das Funktionsprinzip von PEM-Brennstoffzellen dar und vergleicht nach Vorstellung der für Bipolarplatten notwendigen Eigenschaften verschiedene Materialien und Verarbeitungsverfahren zur Herstellung der Platten miteinander. Dabei wird im Besonderen der Vergleich zwischen metallischen- und Graphit-Compound-Bipolarplatten gezogen. Das nachfolgende Kapitel 3 zeigt zunächst die im Vorfeld dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen im Bereich der Materialentwicklung zu ternären Compound-Systemen auf und stellt Charakterisierungsmethoden und -ergebnisse vor, die sehr wichtig für die späteren Entwicklungen waren. Ebenso zeigt dieses Kapitel die Entwicklungstätigkeiten zur Bestimmung einer günstigen Materialzusammensetzung, einerseits für eine prozesssichere Verarbeitung im Spritzgießverfahren, andererseits zur Erreichung geringer elektrischer Widerstandswerte der hergestellten Bipolarplatten auf.

Im vierten Kapitel werden die Komponenten eines hochgefüllten Graphit-Compounds dargestellt, auf ihre spezifischen Eigenschaften eingegangen und die Herstellung ternärer Compoundsysteme im Doppelschneckenextruder vorgestellt. Das Kapitel 5 beschäftigt sich mit dem Entwurf und der Konstruktion spritzgießbarer Bipolarplatten, wobei zwei unterschiedliche Konzepte vorgestellt werden. Das erste Konzept, welches eine einteilige Bipolarplatte vorsah, zeigte spezifische Schwachpunkte für Stacks größerer Leistung auf, die vornehmlich in der fehlenden Kühlung und konstruktiven Mängeln in den Gaseinlassbereichen anzusehen sind. Das Kapitel zeigt auf, wie auf Basis dieser Erfahrungen das Bipolarplatten-Konzept grundlegend überarbeitet wurde und stellt die Entwicklung und Konstruktion des zweiten Konzeptes vor, bei dem speziell die Anforderungen der Spritzgießtechnik einbezogen wurden.

Kapitel 6 stellt das Kernthema dieser Arbeit vor, wobei die Spritzgießtechnik zur massenproduktionsgeeigneten Herstellung von Bipolarplatten beschrieben wird. Neben den Anforderungen an die Spritzgießmaschine und dem Werkzeug wird auf die verschiedenen Variations- und Gestaltungsmöglichkeiten des Herstellungsprozesses eingegangen. Durch systematische Variation zweier Prozessparameter - der Spritzaggregattemperatur und der Einspritzgeschwindigkeit - soll die Abhängigkeit der Prozesskennwerte von den Einstellparametern aufgezeigt werden. Die unter systematisch veränderten Herstellparametern verarbeiteten Bipolarplatten aus einer Compound-Materialcharge werden im späteren

Verlauf dieser Arbeit charakterisiert und sollen so die prozessabhängigen Eigenschaften spritzgegossener Bipolarplatten aufzeigen.

Vor Charakterisierung der spritzgegossenen Bipolarplatten geht das Kapitel 7 auf die Bestimmung der rheologischen Eigenschaften hochgefüllter Graphit-Compounds ein. Dazu wurde das identische, wie zuvor in Kapitel 6 verwendete, Compoundmaterial mit Hilfe der Spritzgießmaschine und einer selbst entwickelten Rheologiedüse untersucht. Das Spritzaggregat mit der Rheologiedüse funktionierte dabei wie ein Hochdruck-Kapillar-Rheometer, wobei die Kennwerte für den Massedruck und der Massetemperatur der Spritzgießmaschine entnommen wurden. Diese bot dabei die Möglichkeit, das Compoundmaterial unter sehr prozessnahen Bedingungen vorzukonditionieren und einen ebenso hohen Schergeschwindigkeitsbereich, wie er für den Spritzgießprozess relevant ist, zu untersuchen.

Das Kapitel 8 beschreibt den Versuchsaufbau und das Verfahren zur Bestimmung der Widerstände von zweiteiligen, beidseitig strukturierten Bipolarplatten mittels eines Vier-Pol-Messverfahrens. Da es für die Widerstandsbestimmung noch keine einheitliche Normung gibt, wurde ein eigenes Messwerkzeug entwickelt, dass neben der Widerstandsbestimmung unter variierbaren Anpresskräften auch zur Untersuchung der Warmformbeständigkeit von Bipolarplatten-Proben eingesetzt werden kann. Die zuvor in Kapitel 6 hergestellten Proben-sätze wurden einer eingehenden Vermessung ihres Widerstandsverhaltens unterzogen. Dabei wurden die Probenoberflächen der spritzgegossenen Bipolarplatten zunächst unbehandelt, danach innenseitig und letztlich beidseitig angeschliffen vermessen. Ebenso wurden die zweiteiligen Bipolarplatten und die einzelnen Halbplatten vermessen. Diese Untersuchung zielte auf die Identifizierung der Einzelwiderstände und deren Beeinflussung durch eine Oberflächenbearbeitung. Mit Hilfe desselben Messwerkzeuges stellt das Kapitel 9 die Untersuchungsergebnisse bezüglich der Warmformbeständigkeit dar. Eine Auswahl der systematisch verarbeiteten Spritzgieß-Bipolarplatten wurde unter definierten Rahmenbedingungen einer konstant ansteigenden thermischen Beanspruchung ausgesetzt und die Veränderung der Probendicke beobachtet. Ziel dieser Untersuchung war es, das Kollapsverhalten der Stegstrukturen von Bipolarplatten zu bestimmen. Daneben galt es auch, den Einfluss der spritzgießtechnischen Herstellparameter auf die Warmformbeständigkeit herauszustellen. Untermauert werden diese Messergebnisse durch einen Langzeitversuch von 2100 Stunden, für den vollständige Bipolarplatten unter zellrealistischen Bedingungen herangezogen wurden.

Das Kapitel 10 stellt die Anwendung der spritzgegossenen Bipolarplatten in betriebsfähigen Brennstoffzellen dar. Dazu werden die Konstruktion sowie der Aufbau des Stacks vorgestellt und die Betriebsdaten einer luftgekühlten Brennstoffzelle mit spritzgegossenen Bipolarplatten präsentiert, bevor die Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 11 zusammengefasst werden.

2 Bipolarplatten in PEM-Brennstoffzellen

PEM-Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, welche aus Wasserstoff und (Luft-)Sauerstoff in einer "kalten Knallgasreaktion" elektrische Energie, Wärme und Produktwasser erzeugen. Die beiden Reaktionsmedien - Wasserstoff als Brenngas und (Luft-)Sauerstoff - werden dabei durch eine protonenleitende Membran (kurz MEA – engl. **M**embrane **E**lectrode **A**ssembly) voneinander getrennt. Diese Membran besteht aus einer Folie auf Basis eines perfluorierten, sulfonierten Polymers und hat die Funktion des Elektrolyten. Zusätzlich dient sie oftmals als Träger des anodischen sowie kathodischen Elektrokatalysators [Heinzel-1]. Die Membran wird beiderseits von einem elektrisch leitfähigen, feinporigen Gasdiffusionsmedium (kurz GDL – engl.: **G**as **D**iffusion **L**ayer) eingefasst, das für einen feinstrukturierten elektrischen Kontakt sowie eine feingliedrige Verteilung der Reaktionsmedien über der Oberfläche der MEA sorgt. Die Zuführung der Reaktionsmedien über die Oberflächen der reaktiven Membran übernehmen die ebenfalls elektrisch leitfähigen Bipolarplatten, die die Membran-GDL-Einheit zu beiden Seiten einfassen. Durch Nutstrukturen an den Oberflächen der Bipolarplatte werden einerseits die Reaktionsgase verteilt, andererseits die elektrische Kontaktierung nach außen oder zu einer reaktiven Nachbarzelle ermöglicht. Die nachfolgende Abbildung stellt das Funktionsprinzip einer Membranbrennstoffzelle dar:

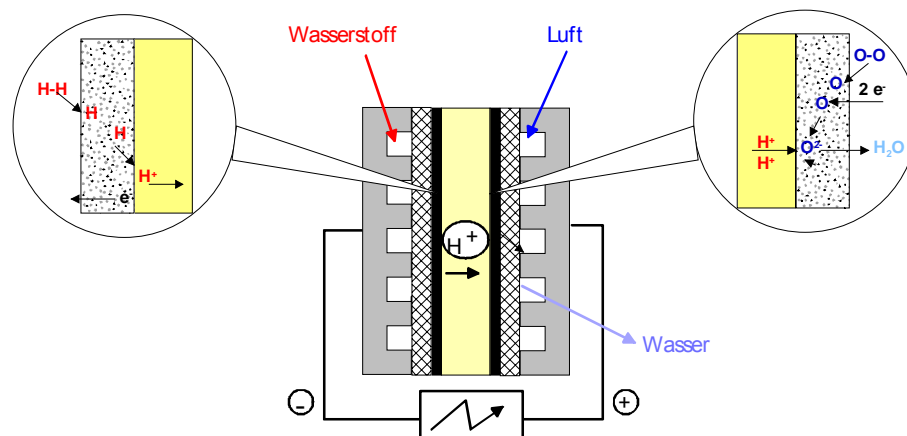
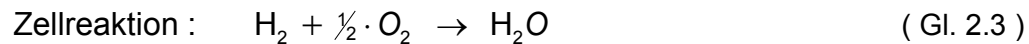
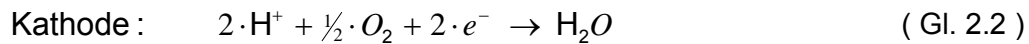
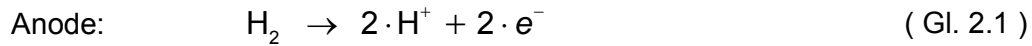


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip einer Membranbrennstoffzelle [Heinzel-1]

Auf der Anodenseite wird der katalytisch beschichteten Membran Wasserstoff, auf der Kathodenseite (Luft-)Sauerstoff zugeführt. Der Wasserstoff oxidiert an der Katalysatorschicht zu Protonen (H^+), die durch die protonenleitfähige Membran auf die Kathodenseite wandern. Die freien, vom Wasserstoff stammenden Elektronen (e^-) fließen aufgrund der Potentialdifferenz zur Nachbarzelle oder über den äußeren Stromkreis zum Kathodenanschluss des Stacks. Auf der Kathodenseite wird der (Luft-)Sauerstoff (O_2) durch Aufnahme der

Elektronen reduziert und verbindet sich zusammen mit den Protonen (H^+) zu Wasser (H_2O) unter Abgabe von thermischer Energie. An der katalytisch beschichteten Membran laufen dabei folgende Teilreaktionen ab:



Die im Wasserstoff gespeicherte chemische Energie wird mit Hilfe der Brennstoffzellenreaktion direkt in elektrische Energie umgewandelt und nicht, wie bei konventionellen Stromerzeugern üblich, die Energie des Brennstoffes zunächst durch Verbrennung in thermische Energie umgewandelt, anschließend in Bewegungsenergie und daraufhin über einen Generator die gewünschte elektrische Energie geliefert. Aus diesem Grunde unterliegt die Brennstoffzellenreaktion auch nicht den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten eines Carnot-Prozesses mit einem maximalen Prozess-Wirkungsgrad von:

$$\eta_c = 1 - \frac{T_u}{T_o} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

η_c : Carnot-Wirkungsgrad [%]

T_u : Umgebungstemperatur [K]

T_o : obere Systemtemperatur [K]

Der ideale Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle bei flüssigem Produktwasser $\eta_{\text{ideal,o}}$ beträgt 83,3 % [Heinzel-1], was die Brennstoffzelle zu einem hocheffizienten Energiewandler macht.

Die Arbeitstemperatur einer Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle liegt bei 50 – 90 °C, wobei sie zudem ausgezeichnete Kaltstarteigenschaften (> 0 °C) aufweist [Oszcipok].

Die Anwendungsgebiete von PEM-Brennstoffzellen sind vielfältig, lassen sich jedoch in drei Hauptbereiche einteilen:

- Portable Systeme: (Leistungsbereich 10 – 500 W)
- Stationäre Systeme: (Leistungsbereich 1 – 5 kW)
- (Auto-)Mobile Systeme: (Leistungsbereich 20 – 100 kW)

Die Arbeiten am Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, die auch dieser Arbeit zugrunde liegen, beschäftigen sich vorwiegend mit portablen Brennstoffzellen und Zellsystemen in

einem Leistungsbereich von 100 – 500 W. Auf speziell diesen Anwendungsbereich sollen alle weiteren Betrachtungen ausgerichtet sein. Dies gilt hauptsächlich für die Stackleistung mit den Parametern: Zellanzahl, Leistungsdichte und – im Besonderen – für die spezifischen Kosten in €/W, die bei portablen Systemen höher ausfallen, da sie sich an den Kosten von etablierten Batteriesystemen orientieren können.

2.1 Anforderungen an Bipolarplatten

Bipolarplatten erfüllen in einer PEM-Brennstoffzelle neben der MEA und den beiden Gasdiffusionsschichten eine Vielzahl entscheidender Aufgaben zur Aufrechterhaltung des elektrochemischen Prozesses. Sie sind die elektrisch und thermisch leitfähigen Kontaktplatten zwischen den einzelnen aktiven Zellen einer Brennstoffzelle, führen die Eduktgase dem System zu, verteilen diese gleichmäßig über die aktiven Flächen der Membranen und leiten ebenso die Produktmedien aus dem Zellstapel heraus. Während des elektrochemischen Prozesses der Brennstoffzelle müssen sie für einen möglichst optimalen und homogenen elektrischen Kontakt zwischen den einzelnen aktiven Zellen sorgen, um die anodenseitig (Brenngasseite) freiwerdenden Elektronen auf die Kathodenseite (Luft- oder Sauerstoffseite) zu leiten.

Daneben wird über die Bipolarplatten die Prozesswärme abgeführt, wozu diese mit entsprechenden Kühlmedien durchströmt werden oder mit Kühlvorrichtungen versehen sind. Zur Separierung der verschiedenen Medien müssen Bipolarplatten diese gasdicht voneinander trennen, wobei sie keine Porosität aufweisen dürfen.

Die gesamte mechanische Krafteinleitung im Stack zur Erhöhung der elektrischen Kontaktierung wird über die Bipolarplatten übertragen. Ebenso stützen sich alle Dichtungskräfte an ihnen und gegen sie ab.

Neben all diesen Aufgaben unterliegen Bipolarplatten in einer aktiven Brennstoffzelle sehr aggressiven chemischen Bedingungen, denen sie möglichst chemisch inert widerstehen müssen.

2.1.1 Chemische Resistenz

Aufgrund des mit sauren Gruppen versehenen Bezugs der Polymermembranen, die dadurch ihre Protonenleitung erhalten, liegen im Zellinneren, nahe den aktiven Zentren, sehr geringe pH-Werte in einem Bereich von pH 1 - 4 vor [Huang-1], [Peil].

Daneben ist die Zellbetriebstemperatur von 50 - 90 °C ein weiteres Kriterium, welches die chemische Reaktivität im Zellinneren beeinflusst. Bei Hochtemperatur PEM-Zellen, die bei deutlich über 100 °C arbeiten, verstärkt sich dieser Einfluss noch deutlich. Des Weiteren ist die sehr feuchte Umgebung, wobei das auftretende Wasser vollständig deionisiert vorliegt,

unter chemischen Gesichtspunkten als sehr aggressiv zu bezeichnen. Zu alledem besteht zwischen den Bipolarplatten ein elektrisches Potential, welches das Auslösen von Ionen zusätzlich verstärkt.

Diesen Bedingungen muss das Bipolarplattenmaterial widerstehen, ohne dass dabei ein nennenswerter Materialabbau durch Ionenauslösungen über die gesamte Betriebszeit der Brennstoffzelle auftreten darf.

Verschiedene Untersuchungen zeigen zudem, dass es im Zellbetrieb zu passivierenden Grenzschichten im Bereich der Kontaktstellen zwischen Bipolarplatte und Gasdiffusionsmedium kommen kann, die für eine Steigerung des Kontaktwiderstands verantwortlich sind [Kaiser-3]. Dadurch wird die Stack-Performance über den Zeitrahmen von Langzeitversuchen erheblich herabgesetzt. Das Bipolarplatten-Material sollte eine nur sehr geringe Affinität zum Ausbilden solcher Grenzschichten aufweisen. Dies kann ebenfalls durch den Auftrag von chemisch beständigen Beschichtungen auf das Grundsubstrat erfolgen.

2.1.2 Elektrische Widerstände

Bipolarplatten müssen zur Aufrechterhaltung der elektrochemischen Reaktion einer Brennstoffzelle die anodenseitig freiwerdenden Elektronen unter möglichst geringem elektrischen Widerstand auf die Kathodenseite der Nachbarzelle leiten. Das Bipolarplattenmaterial sollte demzufolge über eine gute elektrische Leitfähigkeit verfügen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich der Widerstand einer Bipolarplatte aus verschiedenen Einzelwiderstandskomponenten zusammensetzt. Der rein ohmsche Widerstandsanteil (auch Bulk-widerstand genannt) macht dabei nicht zwingend den Grossteil des Gesamtwiderstandes aus. Zudem sind die Kontaktübergangswiderstände oder auch Oberflächenwiderstände zu berücksichtigen. Diese sind abhängig von der Oberflächenqualität der Platte, dem angrenzenden Kontaktmedium und der applizierten Anpresskraft.

Für Bipolarplatten in PEM-Brennstoffzellen wird ein flächenspezifischer Gesamtwiderstand von weniger als $100 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ angestrebt, um bei moderaten Betriebsbedingungen keine zu hohen Spannungsverluste über der Bipolarplatte zu erfahren. Dazu folgende Beispielrechnung: Bei einer flächenspezifischen Stromdichte von 500 mA/cm^2 und einem Widerstand der Bipolarplatte von $100 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ergibt sich folgender Spannungsabfall aufgrund des Bipolarplatten-Widerstandes:

$$\Delta U = 100 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot 500 \text{ mA/cm}^2 = 50 \text{ mV} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Bei höheren Stromdichten von deutlich über 1000 mA/cm^2 , wie sie in der Automobilindustrie zwingend erforderlich sind, werden demzufolge erheblich geringere Widerstände der Bipolarplatten in einem Bereich von $10 - 30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ angestrebt [Hermann], [Blunk-1].

Des Weiteren ist auch die Langzeitstabilität der elektrischen Kontaktierung ein wichtiges Kriterium für die Güte des Bipolarplatten-Materials. Passivierende Grenzsichten oder Korrosion der Plattenoberfläche, besonders im Kontaktbereich zwischen Bipolarplatte und Gasdiffusionsmedium, führen zu einem nachhaltigen Einbruch der Brennstoffzellen-Performance während des Verlaufs von Langzeitmessungen [Oh]. Solche Effekte müssen bei der Wahl des geeigneten Bipolarplatten-Materials berücksichtigt werden.

Da die elektrischen Widerstände von Bipolarplatten einen entscheidenden Einfluss auf die Stackperformance ausüben, werden diese Zusammenhänge im späteren Verlauf dieser Arbeit noch eingehend beleuchtet.

2.1.3 Verarbeitbarkeit

Die sicherlich wichtigste Anforderung an ein Bipolarplattenmaterial, besonders in Hinblick auf einen in Massen (re-)produzierbaren Artikel, ist die möglichst einfache und damit kostengünstige Verarbeitbarkeit. Dabei stellt die notwendige Geometrie von Bipolarplatten spezifische Anforderungen. Es sind sehr dünne, beidseitig fein strukturierte Platten herzustellen, die zur Medienführung mit diversen Bohrungen oder Löchern versehen sind. Die Bipolarplattengröße schränkt die massenproduktionsgeeigneten Verarbeitungsmöglichkeiten zusätzlich ein. Für Brennstoffzellen höherer Leistung ($> 1 \text{ kW}$) werden Bipolarplatten mit aktiven Flächenbereichen von mehreren Hundert Quadratzentimetern benötigt [Ruge]. In Kombination mit der sehr geringen Plattendicke und den feinen Nut-/Steg-Strukturen im Bereich von etwa $0,5 \times 0,5$ bis $1 \times 1 \text{ mm}^2$ [Yoon], [Nguyen], die aus einem formgebenden Werkzeug entformt werden müssen, besteht die Anforderung nach einem hohen Reifegrad des Massen-Produktionsprozesses.

2.1.4 Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit des Plattenmaterials ist nach der elektrischen Leitfähigkeit eine wichtige physikalische Eigenschaft für den Brennstoffzellenbetrieb. Die entstehende Prozesswärme muss über Kühlmedien homogen und effektiv aus dem Stack abgeführt werden können. Dazu ist eine möglichst hohe thermische Leitfähigkeit des Bipolarplatten-Materials notwendig. Ebenso muss jedoch auch der thermische Übergangswiderstand von der Bipolarplatte in das Kühlmedium berücksichtigt werden, der abhängig von der Oberflächenstruktur und -beschaffenheit ist. Daneben ist festzustellen, dass die Form der Bipolarplatte und die Art der Kontaktierung zu benachbarten Werkstoffen einen ebenso wichtigen Beitrag zu den Wärmeleitfähigkeits-Eigenschaften des Bipolarplatten-Materials in der Brennstoffzelle einnehmen.

Passivierende Grenzsichten und Ablagerungen wirken sich in diesem Zusammenhang negativ auf die Kühlleistung einer Brennstoffzelle, besonders bei hohen Leistungsdichten,

aus. Treten solche Grenzschichten, die die thermische Leitfähigkeit verschlechternd beeinflussen, allmählich über den Stackbetrieb auf, muss die Regelung der Kühlung dementsprechend reagieren. Dies kann jedoch dazu führen, dass die konstruktiv festgelegten Betriebspunkte der Kühlleistung nicht mehr erreicht werden und die Brennstoffzelle ihre Maximalleistung nicht mehr oder nur kurzzeitig entwickeln kann.

2.1.5 Formstabilität

Die wohl wichtigste mechanische Anforderung an Bipolarplatten ist die Formstabilität unter Betriebsbedingungen und über die gesamte Betriebszeit. Im Betrieb einer Brennstoffzelle erfahren die Bipolarplatten als wichtigste mechanische Beanspruchung eine möglichst gleichmäßige Flächendruckbelastung über die aktiven Flächen der Zellen und Linien- bzw. Flächendrucklasten am Rand der Platten aufgrund der Dichtungskräfte. Letztere sind so auszulegen, dass sie im Vergleich zu den Anpresskräften im Inneren deutlich kleiner sind und nicht zu Verformungen oder Beschädigungen des empfindlichen Randbereichs der Bipolarplatte führen.

Die Anpressdruckbelastungen auf die Nutstrukturen der aktiven Fläche, dem so genannten Flowfield, ist die Hauptbelastung, der das Bipolarplattenmaterial widerstehen muss und auf die die Plattenkonstruktion auszulegen ist.

Neben der Druckbelastung spielt auch die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle eine wichtige Rolle für die Formbeständigkeit. Bei Graphit-Compounds, die thermoplastische Polymere als Binder benutzen, können Betriebstemperaturen von bis zu 100 °C die Materialeigenschaften derart beeinflussen, dass die Formbeständigkeit über die Betriebsdauer der Brennstoffzelle nicht ausreichend hoch ist und es zum Kriechen des Materials und damit zur Veränderung der Kanalgeometrie kommt. Auch zu dieser wichtigen Forderung an Bipolarplatten aus Graphit-Compound wird im Verlauf dieser Arbeit weiter eingegangen.

2.1.6 Gasdichtheit

Bipolarplatten müssen die Reaktionsgase gasdicht voneinander trennen. Der Begriff gasdicht ist dabei jedoch sehr weitläufig gefasst. Leckagestellen mit erkennbaren Gasdurchtritten dürfen in Bipolarplatten nicht auftreten und das Plattenmaterial sowie die Konstruktion und die Herstellungsmethodik müssen Schwachstellen wie z.B. Haarrisse, Lunker oder dergleichen entgegenwirken. Unter dem Begriff Gasdichtheit sind hier vielmehr die Diffusionseigenschaften zu verstehen, also Gasdurchtritte durch das Material selbst.

Diffusionsraten von Bipolarplatten werden von verschiedenen Herstellern nach eigenen Vermessungsverfahren angegeben und liegen für polypropylengebundene Bipolarplatten bei weniger als $7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [Eisenhuth-04]. Bei diesen Angaben sind immer die Vermessungsmethodik sowie die Form, Herstellungsweise und Vorbehandlung der Messprobe zu berücksichtigen.

sichtigen, um eine Vergleichbarkeit zu schaffen. Nach einer anderen Vermessungsmethodik gibt [Mehta] eine Gas-Diffusionsrate von maximal $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ vor, wobei nicht genau spezifiziert ist, ob Wasserstoff als Prüfgas herangezogen wurde.

Daneben spielen natürlich auch die Dichtungen bzw. das Bipolarplatten- / Dichtungssystem eine große Rolle in der Beurteilung und Bewertung der Gasdichtheit einer Brennstoffzelle nach innen und nach außen.

2.1.7 Gewicht und Volumen

Ein sehr wichtiger Optimierungsparameter von Bipolarplatten ist die Reduktion von Gewicht und Volumen. Dies wird in starkem Maße vom verwendeten Werkstoff und dessen Verarbeitung vorgegeben. Die wichtigste Zielgröße in diesem Zusammenhang ist die Verringerung der Plattendicke, besonders der Restwandstärke zwischen den Platten-Nutstrukturen.

2.1.8 Ökonomische und ökologische Anforderungen

Nach einer Einführung und dem Ausbau eines Brennstoffzellenmarktes sind extrem große Stückzahlen von Bipolarplatten als Gleichteile herzustellen. Zur Markteinführung ist jedoch eine massive Kostenreduktion aller Komponenten, im Besonderen aber der MEA, der Dichtung und der Bipolarplatte zwingend notwendig. Neben kostengünstigen Verarbeitungsverfahren sind besonders die Rohstoffkosten in €/kg oder €/kW zu berücksichtigen. Teure und aufwändige Sondermaterialien können zwar bei den Eigenschaften oder der Verarbeitbarkeit Vorteile aufzeigen; lassen sich deren Kosten aber bei Abnahme größerer Mengen nicht erheblich reduzieren, so können die schon heute geforderten Zielkosten von 6 €/kW [Turner] für Bipolarplatten nicht eingehalten werden.

Weitere wichtige Kostenfaktoren sind das Verarbeitungsverfahren sowie die Anzahl und Umfang der weiteren Prozessschritte zur Herstellung des einbaufertigen Artikels. Eine kurze Prozesskette mit wenigen Verarbeitungsschritten bedingt weniger Aufwand bei der Qualitätssicherung und ist leichter zu überwachen. Als weitergehende Verarbeitungsschritte nach einem formgebenden Verfahren zur Herstellung der Bipolarplattenstruktur sind mechanische, chemische oder physikalische Oberflächenbehandlungen und Fügeverfahren zu nennen.

Nicht zu vergessen ist auch der Aspekt einer ökologischen Prozesskette, die möglichst keine oder nur sehr gering aufkommende Schadstoffmengen produziert. Schon bei der Herstellung der Rohstoffe, aber auch bei späteren Verarbeitungsschritten sollte auf eine hohe Umweltverträglichkeit geachtet werden. In diesem Zusammenhang sind Partikelemissionen an die Umwelt, chemische Sonderabfälle oder Teilprozesse mit sehr hohem Energiebedarf zu nennen. Ebenso ist über eine spätere Weiterverwendung der Bipolarplatten oder des Plattenmaterials schon in der Entwicklungsphase nachzudenken, wobei einem Recyceln der Platten ein höherer Stellenwert zukommt als einer thermische Abfallentsorgung.

2.2 Werkstoffe für Bipolarplatten

Aufgrund der anspruchsvollen Anforderungen nach chemischer Beständigkeit bei gleichzeitig hoher elektrischer Leitfähigkeit schränkt sich der Kreis möglicher Bipolarplatten-Materialien deutlich ein. Schon sehr früh wurde Graphit aufgrund seiner ausgezeichneten chemischen Resistenz und chemischen Inertheit als geeignetes Material für Bipolarplatten identifiziert. Lediglich in seiner anspruchsvollen Verarbeitung, der Porosität und der hohen Sprödigkeit von Graphit-Bauteilen lag ein entscheidender Nachteil für die Anwendung als Bipolarplatten-Material.

Zu Beginn der Brennstoffzellen-Entwicklungen wurden vornehmlich gepresste, gasdichte Graphitplatten verwendet, die ausschließlich spanend zu bearbeiten waren. Graphit bietet sich weiterhin aufgrund seiner sehr guten elektrischen Leitfähigkeit von etwa 680 S/cm [Mepsted] und seiner ebenso guten thermischen Leitfähigkeit von ca. 168 W/m·K [Gieck-95] als optimales Bipolarplatten-Material an. Da reiner Graphit jedoch nur sehr aufwändig zu verarbeiten ist, führt dies zu hohen Herstellkosten von Graphit-Bipolarplatten. Die sehr gute Brennstoffzellen-Performance von Graphit-Bipolarplatten wird jedoch weitgehend als Referenz zur Beurteilung der Qualität alternativer Materialien herangezogen.

In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Materialien und entsprechende Verarbeitungsverfahren entwickelt und untersucht. Neben Graphit haben sich im Wesentlichen zwei Material-Hauptgruppen für die Anwendung in Bipolarplatten etabliert. Zum einen metallische Bipolarplatten, zum anderen graphitbasierte Compoundplatten. Bei den metallischen Bipolarplatten ist zwischen unbeschichteten und beschichteten Materialien zu unterscheiden. Für die Anwendung in Brennstoffzellen zeigen austenitische (amerik. Handelsbezeichnung: 349TM) und ferritische (AISI446) Edelstähle eine Eignung, auch ohne Oberflächenbeschichtung über längere Zeit den Umgebungsbedingungen einer Brennstoffzelle widerstehen zu können [Hermann]. Daneben wurde eine Vielzahl von Untersuchungen mit verschiedenen Beschichtungen auf unterschiedlichen Substraten durchgeführt. Als Substratmaterial kamen dabei Aluminium, Titan, Nickel und Edelstahl zum Einsatz, auf die metallbasierte Beschichtungen (Edelmetalle, Metall-Karbide und Metall-Nitride) oder kohlenstoffbasierte Beschichtungen (Graphit, Graphit-Compounds und Diamond-like-carbon) aufgebracht wurden. Diese Beschichtungen sollen der Ausbildung einer passivierenden Grenzschicht sowie Korrosionen und Ionenauslösungen entgegenwirken. An dieser Stelle sei auf die Veröffentlichungen von [Shores], [Mehta], [Hermann], [Kaiser-3] und [Oh] verwiesen.

Der Begriff Compound kommt aus der Kunststofftechnik und bezeichnet einen Kunststoff, der durch Zugabe und Vermischung mit weiteren Füllstoffen neue Materialeigenschaften gegenüber dem ursprünglichen Kunststoff aufweist. Für die Anwendung als Bipolarplatten-Material liegt der graphitbasierte Füllstoffanteil jedoch derart hoch, dass der Massenanteil des Kunststoffs erheblich geringer ausfällt. Solche Materialgemische sind als hochgefüllte

Compounds zu bezeichnen. In vielen Veröffentlichungen zu diesem Thema wird auch der Begriff "Composit" an Stelle von Compound verwendet. Da Composite mehr aus dem technischen Bereich der faserverstärkten Kunststoffe bekannt sind, soll in dieser Arbeit der eher chemische Begriff Compound als Bezeichnung für ein Werkstoffgemisch benutzt werden. Durch den sehr hohen Füllstoffanteil an Graphit soll ein Compound vorrangig die Eigenschaften von Graphit aufweisen. Der geringe Kunststoffanteil gibt dem Compound die dem reinen Graphit fehlenden Eigenschaften für die Anwendung als Bipolarplatten-Material. Dazu zählen höhere Biegefestigkeit, geringere Spröbruchneigung und Gasdichtigkeit.

Unter den graphitbasierten Compounds muss im Wesentlichen zwischen duroplastischen und thermoplastischen Bindern unterschieden werden. Duroplaste sind Kunststoffe, die nach einmaliger Aushärtung nicht mehr erweicht oder verformt werden können. Dieser Umstand macht ein Recyceln duroplastisch gebundener Compounds schwieriger, wenn nicht unmöglich. Duroplaste können jedoch höheren Temperaturen von annähernd 200 °C widerstehen [Rinn]. Thermoplaste sind Kunststoffe, die beliebig oft - bis zum Zersetzen der Polymerkettenstruktur - aufgeschmolzen und in eine neue Form gebracht werden können. Ihr Nachteil liegt in der geringeren Warmformbeständigkeit gegenüber Duroplasten oder den sehr hohen Materialkosten und der anspruchsvollen Verarbeitung von Hochtemperatur-Thermoplasten. Je nach Binderanteil bestehen Compounds hauptsächlich aus Graphit und weiteren Zuschlagstoffen, wie z.B. Leitrüßen, Kohle- oder Glasfasern und eventuell speziellen Additiven zur besseren Verarbeitung des Compounds. Die nachfolgende Tabelle stellt einige Vor- und Nachteile verschiedener Materialien für Bipolarplatten gegenüber:

Tabelle 2.1: Vor- und Nachteilen verschiedener Bipolarplatten-Materialien [Niemzig]

Material	Preis	Verarbeitbarkeit	Bulkwiderstand	Kontaktübergangswiderstand	Dichte	Gaspermeabilität	Korrosionsbeständigkeit	Biegefestigkeit	Warmformbeständigkeit
Edelstahl	++	++	++	–	--	--	--	++	++
Titan	--	--	++	–	--	--	+	++	++
Graphit, rein	--	--	++	++	+ / –	0	++	--	++
Glas-kohlenstoff	+	--	+	+	+	--	++	--	++
Duroplast-Compound	+	++	+	+	+	0	++	++	++
Thermoplast-Compound	++	++	+	+	++	0	++	+	+ / –

In der bisherigen Betrachtung ebenso wie in Tabelle 2.1 fehlen noch expandierte Graphitfolien, die ebenfalls zu Bipolarplatten verarbeitet werden können. Ursprünglich als Hochtemperatur-Dichtungsmaterial entwickelt können diese, aus expandierten Graphiten gewalzten Folien (Grafoil oder SupaGraf), zu Bipolarplatten verarbeitet werden [Mepsted]. Die Folien sind elastisch sowie komprimierbar, wodurch die notwendigen Nutstrukturen eingepreßt werden können. Des Weiteren ermöglichen sie aufgrund ihrer Komprimierbarkeit eine sehr gute - weil gleichmäßige - elektrische Kontaktierung und demzufolge einen geringen Gesamtwiderstand der Bipolarplatte. Dieser große Vorteil der Komprimierbarkeit

birgt jedoch auch den Nachteil, dass Bipolarplatten aus expandierten Graphit-Folien nicht sehr hoch verpresst werden können, da es ansonsten zu einem Kollabieren der Kanalstrukturen kommt. Außerdem sind solche Graphitfolien nicht gasdicht, weswegen entweder eine gasdichte Trennfolie - z.B. aus Metall - innerhalb der Bipolarplatte integriert oder die Folien selbst mit einem Polymer imprägniert werden müssen [Bacher-01]. Dies führt jedoch wiederum zu einer Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit solcher Bipolarplatten. Der größte Vorteil von Graphitfolien liegt darin, dass die Bipolarplatte sehr dünn ausgeführt werden kann. Aus diesem Grunde wurden in der näheren Vergangenheit verschiedene Stacks für Anwendungen als Fahrzeugantrieb mit Bipolarplatten aus Graphitfolien aufgebaut [Mepsted]. Derzeit zielen die meisten Entwicklungen für Brennstoffzellen in automobilen Anwendungen jedoch eher auf die Verwendung dünner Metallfolien.

Werden die Vor- und Nachteile der verschiedenen Materialien zusammengefasst und abgewogen, so sind die Parameter Kosten und Verarbeitbarkeit als die wohl wichtigsten anzusehen. Demzufolge zielen die gegenwärtigen Entwicklungen im Bereich der Bipolarplatten-Materialien und Verarbeitungsprozesse fast ausnahmslos auf die Verwendung von dünnen Edelstahlfolien (mit geeigneter Beschichtung) sowie Duroplast- oder Thermoplast-Compounds, da diese Materialien das höchste Potential für eine kostengünstige Massenfertigung zu Bipolarplatten bergen.

2.3 Stand der Technik zu Bipolarplatten

Dieses Kapitel soll einen knappen Überblick zu metallischen Bipolarplatten aus dünnen Metallfolien und Compound-Bipolarplatten wiedergeben. Da beide Materialgruppen grundsätzlich unterschiedliche Verarbeitungsmethodiken erfordern, sollen sie an dieser Stelle vergleichend gegenübergestellt werden.

2.3.1 Metallische Bipolarplatten

Unter metallischen Bipolarplatten werden in diesem Zusammenhang ausschließlich verformte, dünne Metallfolien betrachtet. Dickere Metallplatten, in die spanend oder per chemischer Ätzverfahren die notwendigen Nutstrukturen einzubringen sind, können - außer eventuell bei Mikro-Brennstoffzellen - keine Vorteile gegenüber Bipolarplatten aus Graphit aufweisen.

Zu Bipolarplatten geprägte Metallfolien können einen großen Vorteil aus den sehr geringen Materialquerschnitten ziehen und somit volumetrisch wie auch gravimetrisch die Zielvorgaben der Automobilindustrie zur Energiedichte - die etwa bei 2 kW/l und 2 kW/kg liegen - erfüllen [Blunk-1], [Wind]. Eine metallische Bipolarplatte besteht dabei aus zwei geprägten Metallfolien, die aufeinander liegend das Funktionselement Bipolarplatte abbilden. Zwei

Folien sind notwendig, da aufgrund der Prägung die Halbplatten-Rückseite die negative Form der Vorderseite darstellt. Da die Stege der Bipolarplatten im verbauten Zustand zur Erreichung einer guten elektrischen Kontaktierung gegenüberliegend angeordnet sein müssen, kann diese Aufgabe durch eine zweite Folie erfüllt werden. Der entstehende Zwischenraum innerhalb der geprägten Folienstrukturen einer Metall-Bipolarplatte kann dabei sinnvollerweise direkt für das Kühlmedium verwendet werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Prägestrukturen der aktiven Plattenseite (Anoden- oder Kathodenseite) als Formnegativ die Kühlmedium-Kanalstruktur vorgeben. Bei der konstruktiven Auslegung einer metallischen Bipolarplatte schränkt dieser Umstand den Freiheitsgrad der Entwurfsmöglichkeiten durchaus ein.

Zur Prägung der Metallfolien kommen verschiedene Verfahren in Betracht. Zum einen das klassische Tiefziehen, bei dem die Folie zwischen zwei aufeinander abgestimmte Werkzeughälften gelegt und innerhalb dieser beim Schließen des Werkzeuges in die gewünschte Form geprägt wird. Als weitere Option bietet sich dazu das Verfahren des Hydroformings bevorzugt an. Dabei kommt nur eine Werkzeughälfte mit der gewünschten Prägestruktur zum Einsatz, wobei die Metallfolie mittels Hydraulikdruck auf der Werkzeuggegenseite in die Strukturen hineingedrückt wird und sich so dauerhaft verformt. Da die benötigten Hydraulikdrücke zum Abprägen der feinen Strukturen einer Bipolarplatte in eine 100 µm dicke Metallfolie bei bis zu 1800 bar liegen [Bohmann], wird für eine Abdichtung des Hydraulikmediums (in der Regel Wasser) nach außen gesorgt und dazu ein Rahmenrand an der Bipolarplatte vorgesehen. Mittels Hydroforming können bei einer 100 µm starken Folie Strukturturen von bis zu 800 µm erreicht werden [Fritz]. Diese Werte gehen jedoch mit einem deutlich vergrößerten Nutmittenabstand der Prägestrukturen einher. Dies ist zwingend notwendig, um die materialspezifischen Dehngrenzen nicht zu überschreiten.

Nach Verformung der Metallfolie zur strukturierten Rohplatte wird diese z.B. durch einen Stanz- oder Laserschneidprozess bearbeitet, um die Plattenaußenabmaße und alle medienführenden Löcher herauszuarbeiten. Im Anschluss daran werden die beiden Halbplatten miteinander gefügt, um alle Löcher und die Außenkanten gasdicht miteinander zu verbinden. Dazu können Schweiß- wie auch Klebetechniken in Betracht gezogen werden. Die Firma SKF Sealing Solutions GmbH präsentierte in diesem Zusammenhang auch eine Möglichkeit, die beiden Halb-Platten über eine per Spritzgießen applizierte Dichtung zu fügen sowie die Abdichtung der beiden Außenseiten darzustellen. Im Anschluss daran wird diese funktionsfähige Bipolarplatte auf beiden Außenseiten mit einer elektrisch leitfähigen und elektrochemisch stabilen Oberflächenbeschichtung versehen, um eine deutlich höhere Korrosionsstabilität sowie eine bessere und dauerhaft gute elektrische Kontaktierung zu erreichen. Dazu können verschiedene Beschichtungsmethoden in Betracht gezogen werden, wie z.B. Tauch- und Sprühverfahren, galvanisches oder chemisches Abscheiden sowie ein Besputtern der Oberfläche mit dem gewünschten Material [Wind]. Bei dieser

Vorgehensweise ist die notwendige Beschichtung auf die schon vorverformten und gefügten Bipolarplatten aufzubringen. Aufgrund der feinen Nutstrukturen bringt diese Vorgehensweise einige Anforderungen an die Beschichtungstechnik mit sich, um eine möglichst gleichmäßige und porenfreie Beschichtung auf den Bipolarplatten zu realisieren. Interessant in diesem Zusammenhang ist die Untersuchung der Möglichkeit einer Beschichtung der Metallfolie, bevor diese verformt wird. Dieses Vorgehen würde der Beschichtungstechnik zunächst entgegenkommen, stellt jedoch die Anforderung, dass die Beschichtung den Bedingungen des Präge- sowie des Füge-Prozesses widerstehen und gleichzeitig die Korrosionsstabilität gewährleisten sollte.

2.3.2 Compound-Bipolarplatten

Neben den in Kapitel 2.2 beschriebenen Bipolarplatten aus reinem, porenfreiem Graphit und aus flexiblen, geprägten Graphitfolien haben sich Graphit-Compounds als Standardmaterial zur Herstellung von Bipolarplatten auf dem Markt etabliert. Wie zuvor beschrieben, sind Compounds anhand ihres zur Bindung verwendeten Polymers zu unterscheiden. Duroplastisch gebundene Compounds haben sich bei der Verarbeitung im Heißpressverfahren zu Bipolarplatten etabliert und werden im Kundenauftrag nach dessen Vorgaben gefertigt. Die dazu notwendigen Compounds können auf dem Markt bezogen werden, inklusive der zur Fertigung notwendigen Informationen zu Temperaturen, Drücken und Aushärtezeiten:

Tabelle 2.2: Verarbeitungsinformation eines duroplastisch gebundenen Compounds [BMC]

Aushärtezeit:	30 - 60 sek.
Werkzeug-Temperatur:	163 - 168 °C
Verdichtungsdruck:	460 bar

Mittels des Heißpressverfahrens lassen sich unstrukturierte wie auch strukturierte Compoundplatten herstellen. Der eigentliche Herstellungsprozess kann auf verschiedene Arten ablaufen und stellt das Know-How des Herstellers dar. Zunächst muss eine definierte Materialmenge abgewogen bzw. dosiert werden, die auf den Heißpressartikel abgestimmt ist. Dieses Material muss in das offene Presswerkzeug eingebracht und unter Umständen im Werkzeug verteilt werden. Auch gibt es die Möglichkeit, fertige Rohlinge mit der genauen Zusammensetzung und Masse zu verwenden, die im Anschluss in das Werkzeug eingelegt werden können. Im Falle von unstrukturierten Platten kann der Kunde die von ihm gewünschten Kanalstrukturen spanend einarbeiten und dabei sehr zeitnah auf Änderungen an der Plattenkonstruktion reagieren. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die minimale Restwandstärke der Bipolarplatte nicht zu gering ausfällt (≥ 1 mm), um Undichtigkeiten durch Haarrisse zu vermeiden. Graphit-Compounds lassen sich ausgezeichnet spanend bearbeiten, da das Material leicht bricht und so nur kurze Späne entstehen. Im Vergleich mit

der Bearbeitung von reinen Kunststoffen neigen Graphit-Compounds nicht zum Aufschmelzen und dadurch zu einem "Verschmieren" während der spanenden Bearbeitung, da die entstehende Wärme schnell abgeführt wird. Selbst sehr feine und filigran detaillierte Strukturen lassen sich reproduzierbar herstellen. Abhängig von der Schnittgeschwindigkeit und damit von der Fräserdrehzahl lassen sich hohe Vorschubgeschwindigkeiten realisieren. Diese Vorgehensweise bietet sich bevorzugt bei der Entwicklung neuer Brennstoffzellen-Konzepte an, birgt jedoch den Nachteil einer aufwändigen und kostenintensiven Herstellung der Bipolarplatten. Für kleinere Serien ist die Herstellung von strukturierten Compoundplatten im Heißpressverfahren sinnvoll. Die Kanalstrukturen sind dabei den Anforderungen des Heißpressverfahrens anzupassen. Dies bedeutet, dass die Kanalwände Formschrägen aufweisen und möglichst alle Kanten abgerundet auszuführen sind, um eine optimale Entformung des Heißpressartikels aus dem Werkzeug sicherzustellen. Die für Bipolarplatten notwendigen Gasführungslöcher sind im Heißpressverfahren derzeit nicht vollständig darstellbar und müssen nachträglich entweder durch einen Stanzprozess oder spanend eingearbeitet werden. Das Heißpressen von Bipolarplatten kann derzeit als Stand der Technik angesehen werden, wobei Compounds mit hohen Füllgradanteilen und demzufolge ausgezeichneten elektrischen sowie thermischen Eigenschaften zu dünnen und großflächigen Platten verarbeitet werden können. Eingeschränkt wird dieses Verfahren nur durch die lange Aushärtezeit des Compounds im Werkzeug und der nicht darstellbaren Gasführungslöcher. Es existieren verschiedenste Anbieter für die Herstellung kleinerer Serien heißgepresster Compound-Bipolarplatten nach Kundenvorgaben auf dem Markt [Banhardt].

Durch die Verwendung eines höheren Polymeranteils und eines ausbalancierten Füllstoffgemisches im Graphit-Compound können diese auch spritzgießtechnisch zu Bipolarplatten verarbeitet werden. Die Spritzgießtechnik wird als formgebendes Verarbeitungsverfahren schon seit vielen Jahrzehnten zur Massenherstellung von Kunststoffartikeln genutzt. Bei einem thermoplastischen Ausgangsmaterial wird dieses üblicherweise in Form von Pellets der Maschine zugeführt, im Spritzaggregat aufgeschmolzen und die notwendige Materialmenge aufdosiert. Mit Hilfe dieser "Vorkonditionierung" des Ausgangsmaterials kann dieses unter hohem Druck in den Werkzeughohlraum, der so genannten Kavität, eingespritzt werden, wo die Masse im temperierten Werkzeug zum fertigen Spritzgießartikel auskühlt. Anschließend öffnet sich das Werkzeug und entformt den entstandenen Artikel, der dann von einem Roboter entnommen und gegebenenfalls nachbearbeitet werden kann, während sich das Werkzeug für den nächsten Zyklusschritt wieder schließt. Die gesamte Einzelprozesskette ist zeitlich und funktional aufeinander abgestimmt, um so einen möglichst effektiven, gleichmäßigen Herstellungsprozess und damit eine hohe Formteilküte zu erreichen.

Bei der Verarbeitung von Graphit-Compounds muss dem hohen Füllgrad an Graphit Rechnung getragen und der gesamte Prozess dem Ausgangsmaterial angepasst werden. Aufgrund des hohen Graphitanteils und der Morphologie des Graphits (der Form und

Oberflächenbeschaffenheit der Graphitpartikel) gestaltet sich ein Spritzgießprozess mit Graphit-Compounds in vielen Punkten gänzlich anders als bei einem reinen Kunststoff. Die hohen Materialviskositäten (siehe Kapitel 7) machen deutlich höhere Massedrucke sowie Einspritzleistungen erforderlich, wobei die erreichbaren Fließwege, besonders bei dem hohen Fließweg/Wandstärkenverhältnis von Bipolarplatten, begrenzt sind.

Zur spritzgießtechnischen Verarbeitung können duroplastisch wie auch thermoplastisch gebundene Compounds herangezogen werden. Die Verarbeitungsprozesse von duroplastisch und thermoplastisch gebundenen Compounds unterscheiden sich dabei ähnlich wie bei den reinen Kunststoffen. Die beiden nachfolgenden Abbildungen stellen die verschiedenen Prozessschritte eines thermoplastisch sowie eines duroplastisch gebundenen Graphit-Compounds gegenüber:

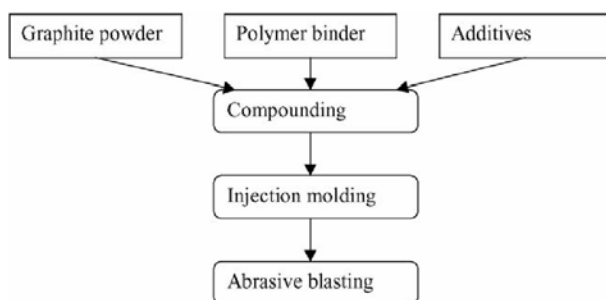


Abbildung 2.2: Produktionsprozess-Ablauf eines thermoplastisch (PP) gebundenen Compounds [Ganski]

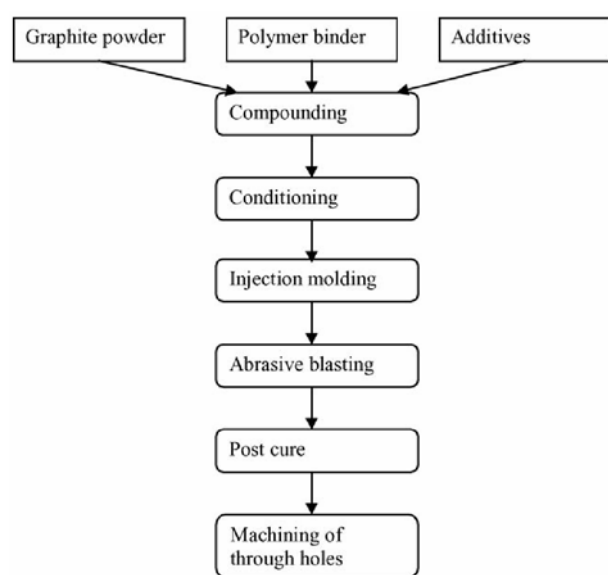


Abbildung 2.3: Produktionsprozess-Ablauf eines mit einem Duroplasten gebundenen Compounds [Ganski]

Deutlich zu erkennen sind die zusätzlichen Konditionierungs-Prozessschritte bei der Verarbeitung duroplastisch gebundener Compounds. Daneben können aufgrund der schlechten Bindenahtfähigkeit eines Duroplasten keine Gasführungs Löcher im Spritzgießprozess dargestellt und müssen in einem anschließenden Prozessschritt nachträglich eingearbeitet werden. Vor dem Hintergrund dieses Sachverhaltes können thermoplastisch gebundene Compounds klare Vorteile bei der spritzgießtechnischen Verarbeitung zu Bipolarplatten aufzeigen. Des Weiteren eröffnen sie im Spritzgussprozess die Möglichkeit, Bipolarplatten innerhalb kurzer Zykluszeiten zu verarbeiten. Dazu muss das Material eine ausreichend hohe Fließfähigkeit aufweisen, um ein vollständiges Füllen des Werkzeughohlraumes sicherzustellen, ohne dabei auf eine Wechseltemperierung des Werkzeuges (Variotherm) zurückzugreifen [Roßberg]. Da thermoplastische Kunststoffe eine gewisse Bindenahtfähigkeit

besitzen, können auch thermoplastisch gebundene Compounds die Gasführungslöcher einer Bipolarplatte im Spritzgießverfahren darstellen. Diese Vorteile prädestinieren thermoplastische Graphit-Compounds für die spritzgießtechnische Verarbeitung zu Bipolarplatten.

3 Entwicklung graphitischer Compounds

Seit 1997 wird an der Gerhard Mercator Universität Duisburg (heute Universität Duisburg-Essen) am Lehrstuhl Energietechnik des Fachbereichs Maschinenbau an graphitbasierten Polymercompounds gearbeitet, um diese Materialien hinsichtlich ihrer Eignung als Material für Bipolarplatten in Brennstoffzellen-Anwendungen zu untersuchen. In diesem Kapitel sollen einige Untersuchungsverfahren und -Ergebnisse dieser Vorarbeiten von [Niemzig] dargestellt werden, um ein Verständnis der Vorgänge in ternären Compound-Systemen zu vermitteln.

3.1 Untersuchungen an ternären Compound-Systemen

Das ternäre Compound-System besteht im Wesentlichen aus einem leitfähigkeitsoptimierten Graphit, einem Leitruß und einem thermoplastischen Kunststoff (Polypropylen) mit erhöhter Warmformbeständigkeit. Mit Vorkenntnissen über das Verhalten verschiedener reiner Graphite und Ruße in thermoplastischen Compounds sollen die Einflüsse einer Mischung aus Graphit und Ruß als Füllstoff in einem Polymer-Compound untersucht werden. Der Gedanke dahinter liegt in der Erkenntnis, dass eine geringe Beimischung von Ruß in ein rein Duales Graphit-Binder-Compound die elektrischen Widerstände teilweise erheblich verringern kann. Dieser Effekt lässt sich wie folgt erklären: Der Leitfähigkeitsruß, mit Partikelgrößen im Nanometerbereich, bildet mit dem Binder eine elektrisch leitfähige Matrix, die den Graphit umschließt und so weitere elektrische Leitungspfade auch dort bildet, wo die Graphitpartikel nicht direkt aneinandergrenzen. Zur Verdeutlichung dieser Überlegung dienen folgende Abbildungen:

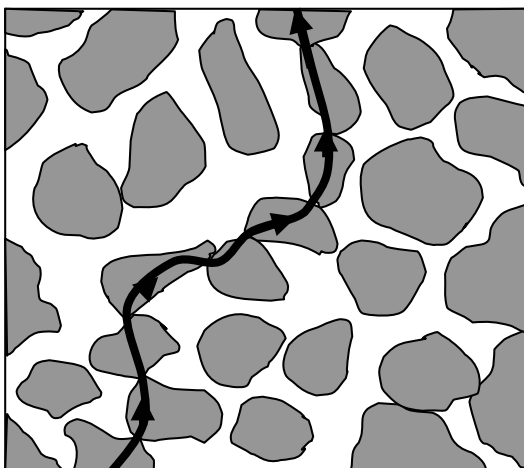


Abbildung 3.1: Leitungspfad durch die Kontaktstellen der Graphitflocken in einer nicht leitfähigen Kunststoffmatrix

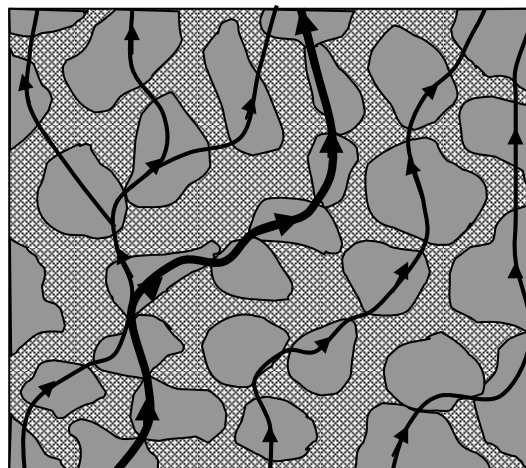


Abbildung 3.2: Leitungspfade durch die Kontaktstellen der Graphitflocken und der leitfähigen Ruß-Bindermatrix

Wichtig für die Optimierung eines solchen ternären Compound-Systems ist das Verhältnis von Rußanteil zu Binderanteil, abhängig vom jeweiligen Gesamtfüllgrad, um die elektrischen Widerstände nachhaltig zu reduzieren.

Unter Festlegung auf drei Grundmaterialien (Graphit - Leitruß - Binder) wurde ein ternäres System mit Gesamtfüllgraden zwischen 30 - 85 Gew.-% und einem Ruß/Binder-Verhältnis von 0 - 63 Gew.-% untersucht.

3.1.1 Probenherstellung

Im Vordergrund dieser Untersuchungen stand der Einfluss des Leitrußes eines ternären Compounds bezogen auf den Binderanteil. Es wurde davon ausgegangen, dass sich bei einem bestimmten Ruß/Binder-Verhältnis lokale Minima der elektrischen Widerstände ergeben.

Zur Bearbeitung dieser Aufgabe wurde eine Vielzahl von Compounds mit Hilfe eines Labormesskneters *Rheomix 3000p* der Firma Thermo Electron hergestellt. Dazu wurden die Massenbestandteile der drei Komponenten abgewogen und der Kunststoff als erstes im Kneteter aufgeschmolzen. In die Kunststoffschmelze wurde anschließend in mehreren Schritten der Füllstoff zugegeben und das Compound für ca. 15 - 20 min geknetet, bis sich konstante Bedingungen im Drehmoment und der Masstemperatur einstellten. Am Ende des Knetvorgangs wurde der Kneteter geöffnet, die Compoundmasse aufgefangen, wobei diese sich je nach Füllgrad als kompakter "Knetmasseblock" oder mit pulvriger Konsistenz darstellte und anschließend der gesamte Knetraum gereinigt.

Die folgende Abbildung 3.3 zeigt den geöffneten Labormesskneteter nach einem Knetvorgang, gereinigt und für den Zusammenbau zum nächsten Knetvorgang vorbereitet:



Abbildung 3.3: Geöffneter Labormesskneteter Rheomix 3000p zur Herstellung von Compoundmaterial

Im Anschluss daran sollten die verschiedenen Compounds mittels Heißpressverfahren zu standardisierten Probekörpern verpresst werden. Dazu wurde eine Heißpressvorrichtung entwickelt, mit deren Hilfe die Compounds zu zylindrischen Presslingen verarbeitet werden konnten. Die Probekörper weisen einen Durchmesser von 16 mm und eine Länge von ca. 15 mm auf.

Die Vorrichtung wurde so ausgelegt, dass sie möglichst kompakt baut, um die zu beheizende Masse für die Wechseltemperierung gering zu halten. Neben einem elektrischen Heizring wurden Kühlwasserleitungen installiert, um die Vorrichtung in kürzester Zeit auf die Heißpress-Temperatur von ca. 200 - 220 °C zu erhitzen und anschließend zum Entformen des Presslings wieder auf Temperaturen von 80 - 100 °C abzukühlen.

Abbildung 3.4 zeigt die montierte Heißpressvorrichtung für die Probekörper, während Abbildung 3.5 die Probekörper selbst darstellt:



Abbildung 3.4: Montierte Heißpressform für zylindrische Probekörper mit Heizring und Kühlwasseranschlüssen



Abbildung 3.5: Im Heißpressverfahren hergestellte, zylindrische Probekörper (Ø16 mm; Länge ~15 mm)

3.1.2 Probenvermessung

Die hergestellten Heißpressproben dienen im Folgenden der Bestimmung der elektrischen Widerstände. Dazu wurde eine Potentialmessapparatur aufgebaut, die es gestattet, neben den Gesamtwiderständen der Probenanordnung auch Rückschlüsse auf die inneren ohmschen Widerstände (auch Bulkwiderstände genannt) ziehen zu können. Die Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Messaufbau:

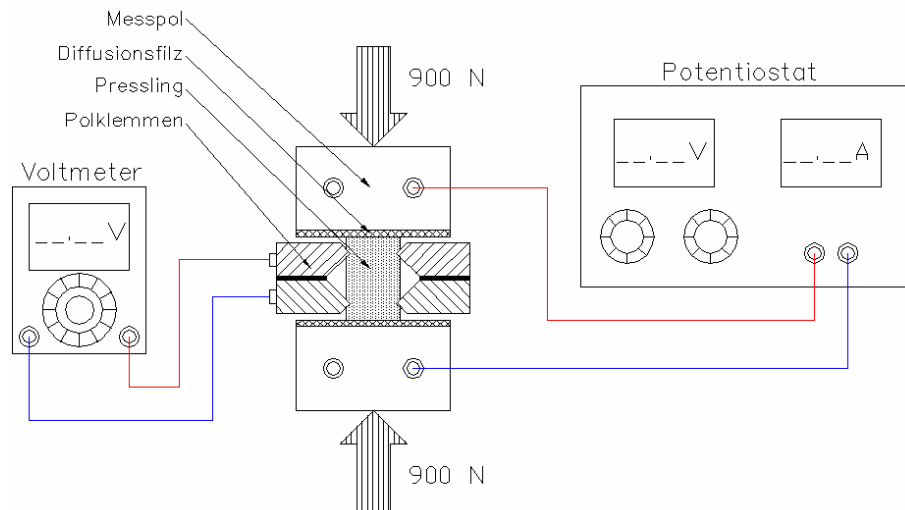


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Widerstandsmessung nach dem Potentialmessverfahren

Die Messpole bestanden dabei aus poliertem und vergoldetem Edelstahl, auf die, um den Bedingungen in der Brennstoffzellentechnik gerecht zu werden, Gasdiffusionsfilme der Firma *Gore - Typ Carbel™ CL* aufgebracht wurden. Die Messprobe, hier Pressling genannt, wurde zwischen die Diffusionsfilme gesetzt und eine Anpresskraft von 900 N aufgebracht. Um den runden Pressling wurden anschließend die Polklemmen gesetzt, die mit ihren scharfen Schneidringen etwa 0,5 mm in die Oberfläche des Presslings eindrangen und damit einen stabilen elektrischen Kontakt mit den inneren Strukturen des Probekörpers schufen. Die beiden nachfolgenden Abbildungen zeigen die Messapparatur und die Polklemmen:

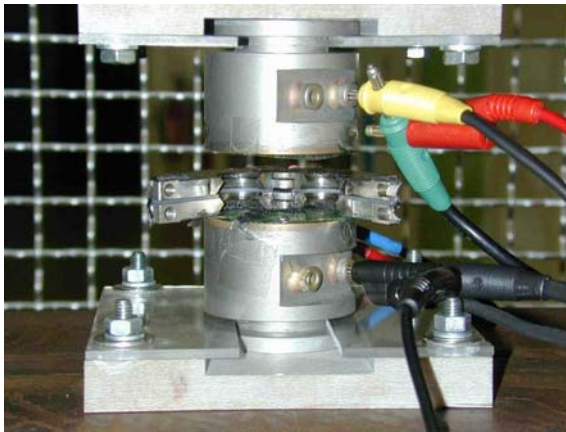


Abbildung 3.7: Potentialmessvorrichtung mit Polklemmen für zylindrische Probekörper



Abbildung 3.8: Geöffnete Polklemmen mit polierten und vergoldeten Edelstahlschneidringen

Auf diese Probenanordnung wurden über einen Galvanostaten der Firma *BANK Elektronik Intelligent Controls GmbH* mit der Bezeichnung *WENKING 96-20 High Power Potentiostat* definierte Messströme aufgebracht und die dafür benötigten Spannungen über den Messpolen protokolliert, ebenso wie die Spannungen über den Polklemmen.

Mit dieser Anordnung war es möglich, neben dem Gesamtwiderstand des Sandwichs aus Diffusionsfilz-Probe-Diffusionsfilz auch den Bulkwiderstand des Materials, der sich über die tief in den Probekörper eindringenden Polklemmen ergibt, in nur einem Arbeitsschritt zu bestimmen.

Die Widerstände der Diffusionsfilze sind zuvor vermessen worden. Mit Kenntnis des vom Hersteller (Gore) angegebenen Bulkwiderstandes ($R_{\Omega D}$) der Diffusionsfilze kann deren Kontaktübergangswiderstand ($R_{K,MD}$) zu den vergoldeten Messpolen bestimmt werden. Die nachfolgende Ansicht in Abbildung 3.9 stellt eine Skizze des Messaufbaus dar und verdeutlicht die einzelnen zu beachtenden Widerstände und ihre Abgreifpunkte:

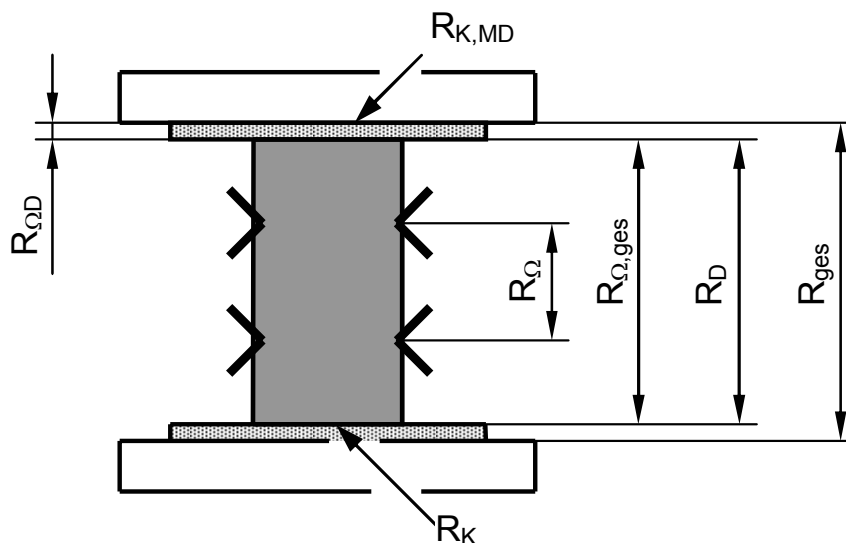


Abbildung 3.9: Ansichtsdarstellung des Messaufbaus zum Potentialmessverfahren mit den verschiedenen zu berücksichtigenden Widerständen

Die dargestellten Widerstände sind im Einzelnen wie folgt benannt:

- R_{ges} Gesamtwiderstand der Messprobe
- R_D Durchgangswiderstand der Messprobe
- R_{Ω} Bulkwiderstand der Messprobe zwischen den Polklemmen
- $R_{\Omega,gas}$ Bulkwiderstand der Messprobe über die gesamte Länge
- R_K Kontaktübergangswiderstand zwischen Messprobe und Diffusionsfilz
- $R_{\Omega D}$ Bulkwiderstand des Diffusionsfilzes (lt. Herstellerangabe)
- $R_{K,MD}$ Kontaktübergangswiderstand zwischen Diffusionsfilz und Messpol

Der über die Messpole aufgebrauchte Steuerstrom (I_{Steuer}) ergab eine Messspannung (U_{Mess}), mit deren Hilfe sich der Gesamtwiderstand (R_{ges}) wie folgt bestimmen lässt:

$$R_{\text{ges}} = \frac{U_{\text{Mess}}}{I_{\text{Steuer}}} \quad [\Omega] \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Mit Kenntnis der Widerstände des Diffusionsfilzes konnte aus dem Gesamtwiderstand (R_{ges}) der Durchgangswiderstand der Messprobe berechnet werden:

$$R_D = R_{\text{ges}} - 2 \cdot (R_{K,MD} + R_{\Omega D}) \quad [\Omega] \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Die aufgrund des Messstroms über die Polklemmen abfallende Spannung ($U_{\text{Polklemme}}$) konnte zur Bulkwiderstandsbestimmung des Probekörpers wie folgt herangezogen werden:

$$R_{\Omega} = \frac{U_{\text{Polklemme}}}{I_{\text{Steuer}}} \quad [\Omega] \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Da für die weiteren Berechnungen nicht der Bulkwiderstand zwischen den Polklemmen (R_{Ω}), sondern der Bulkwiderstand über der gesamten Probenlänge ($R_{\Omega, \text{ges}}$) benötigt wurde, musste auf diesen, unter der für heißgepresste Proben berechtigten Annahme eines homogenen Materials, umgerechnet werden:

$$R_{\Omega, \text{ges}} = R_{\Omega} \cdot \frac{L_{\text{Probe}}}{L_{\text{Polklemme}}} \quad [\Omega] \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Der Kontaktübergangswiderstand der Messprobe zum angrenzenden Diffusionsfilz war mit dieser Messanordnung nicht direkt messbar, ergab sich jedoch aus dem Durchgangswiderstand (R_D) und dem Bulkwiderstand über die Probenlänge ($R_{\Omega, \text{ges}}$) wie folgt:

$$R_K = \frac{1}{2} \cdot (R_D - R_{\Omega, \text{ges}}) \quad [\Omega] \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Um die Widerstandswerte unabhängig von der Probenform vergleichen zu können, wurde der gemessene oder ermittelte Widerstand mit dem Probenquerschnitt (A_{Probe}) multipliziert und durch die Probenlänge (L_{Probe}) dividiert, woraus sich folgende volumenspezifische Widerstände ergaben:

$$\rho_{\text{ges}} = R_{\text{ges}} \cdot \frac{A_{\text{Probe}}}{L_{\text{Probe}}} \quad [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (\text{Gl. 3.6})$$

$$\rho_D = R_D \cdot \frac{A_{\text{Probe}}}{L_{\text{Probe}}} \quad [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (\text{Gl. 3.7})$$

$$\rho_{\Omega, \text{ges}} = R_{\Omega, \text{ges}} \cdot \frac{A_{\text{Probe}}}{L_{\text{Probe}}} \quad [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Da der Kontaktübergangswiderstand unabhängig von der Probendicke ist, würde eine volumenspezifische Darstellung diesen nicht sinnvoll abbilden. Daher musste der Kontaktübergangswiderstand flächenspezifisch normiert werden:

$$R_{K, \text{spez}} = R_K \cdot A_{\text{Probe}} \quad [\Omega \cdot \text{cm}^2] \quad (\text{Gl. 3.9})$$

3.1.3 Messergebnisse

Von jedem zu untersuchenden Compound wurden drei Probekörper hergestellt und mit dem zuvor vorgestellten Messverfahren vermessen.

Unter vier verschiedenen Messströmen (500 - 1000 - 1500 - 2000 mA) wurden die Proben geprüft und die sich ergebenden Messspannungen (U_{Mess}) an den Messpolen sowie die Spannungen an den Polklemmen aufgezeichnet. Der Widerstand der Probe ergab sich aus der Steigung der durch den Ursprung gehenden Ausgleichsgeraden dieser vier Messpunkte:

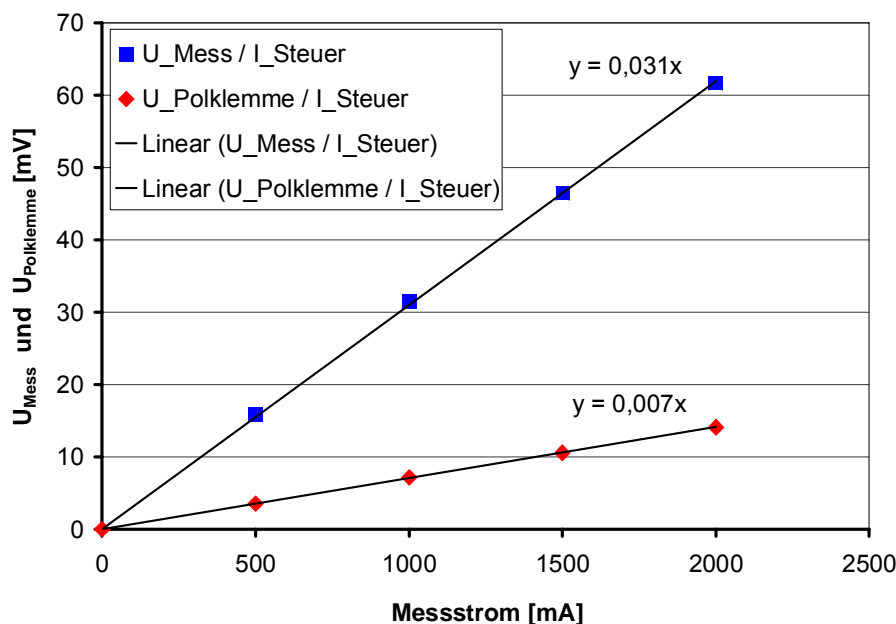


Diagramm 3.1: Bestimmung der Probenwiderstände aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden durch den Ursprung der jeweils vier Messpunkte ($U_{\text{Mess}}/I_{\text{Steuer}} = R_{\text{ges}}$; $U_{\text{PolKlemme}}/I_{\text{Steuer}} = R_{\Omega}$)

Für das in Diagramm 3.1 dargestellte Beispiel ergab sich ein Gesamtwiderstand von $R_{\text{ges}} = 31 \text{ m}\Omega$ und ein Bulkwiderstand $R_{\Omega} = 7 \text{ m}\Omega$. Aus diesen beiden Widerstandswerten ließ sich im Anschluss, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, der Kontaktübergangswiderstand berechnen.

Die nachfolgenden Diagramme zeigen die auf das Ruß/Binder-Verhältnis bezogenen Ergebnisse der Widerstandsmessungen zur Untersuchung ternärer Compoundproben. Dargestellt werden die volumenspezifischen Durchgangs- und Bulkwiderstände sowie die flächenspezifischen Kontaktübergangswiderstände der Proben mit einem Füllgrad (FG) an Feststoffen von 60 - 85 Gew.-%.

Alle Proben wurden hierbei wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, zwischen zwei Diffusionsfilzen vermessen. Jeder Messpunkt stellt den Mittelwert von drei Messproben dar:

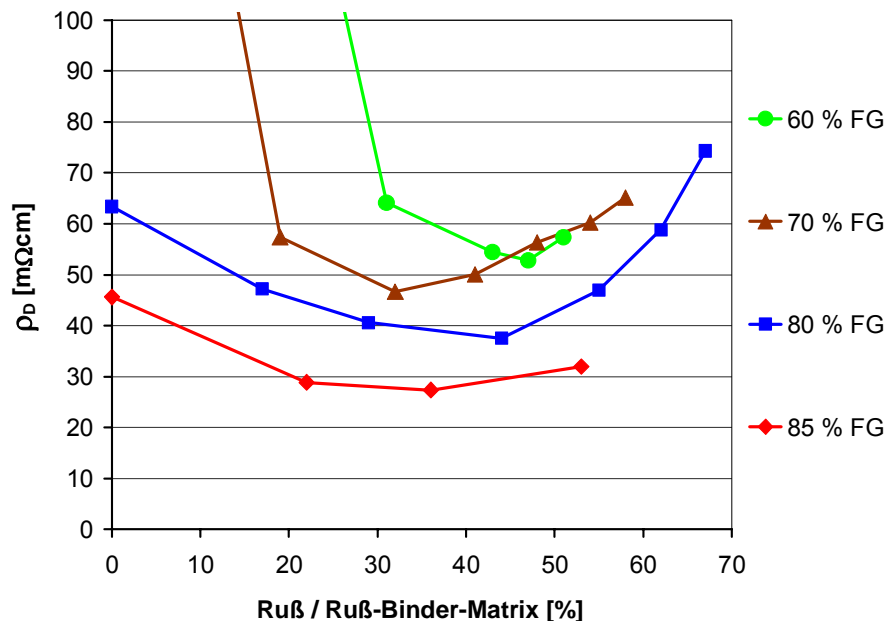


Diagramm 3.2: Aufstellung der volumenspezifischen Durchgangswiderstände der Compounds mit einem Füllgrad von 60 - 85 Gew.-% über den gewichtsspezifischen Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix

Die Aufstellung der volumenspezifischen Durchgangswiderstände zeigt deutlich die zuvor schon vermuteten lokalen Minima in den Widerstandswerten bei bestimmten Ruß/Binder-Verhältnissen und in Abhängigkeit vom Gesamtfüllgrad. Die in Diagramm 3.2 dargestellten Verläufe der spezifischen Widerstände legen die Vermutung nahe, dass es, unabhängig vom Gesamtfüllgrad, bei einem bestimmten Verhältnis von Ruß zu Binder zu diesen lokalen Minima kommt. In diesem Fall liegen alle Minima bei einem Rußanteil in der Ruß/Binder-Matrix von 30 – 50 Gew.-%.

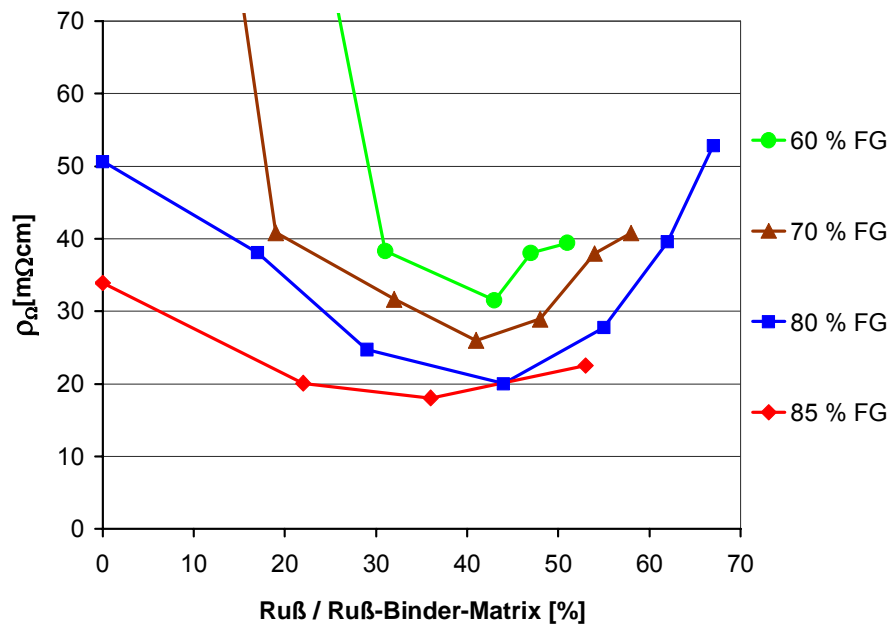


Diagramm 3.3: Aufstellung der volumenspezifischen Bulkwiderstände der Compounds mit einem Füllgrad von 60 - 85 Gew.-% über den gewichtsspezifischen Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix

In Diagramm 3.3 ist zu erkennen, dass die Ausprägung der Bulkwiderstände sehr ähnlich den Durchgangswiderständen ist. Auch hier lassen sich die lokalen Minima der spezifischen Widerstandswerte bei einem Rußanteil in der Ruß/Binder-Matrix von 30 - 50 Gew.-% erkennen. Die Durchgangs- und Bulkwiderstände unterscheiden sich nur um den Betrag der beiden Kontaktübergangswiderstände, die, wie in (Gl. 3.5) beschrieben, berechnet und anschließend wie in (Gl. 3.9) auf die Kontaktierungsfläche bezogen wurden:

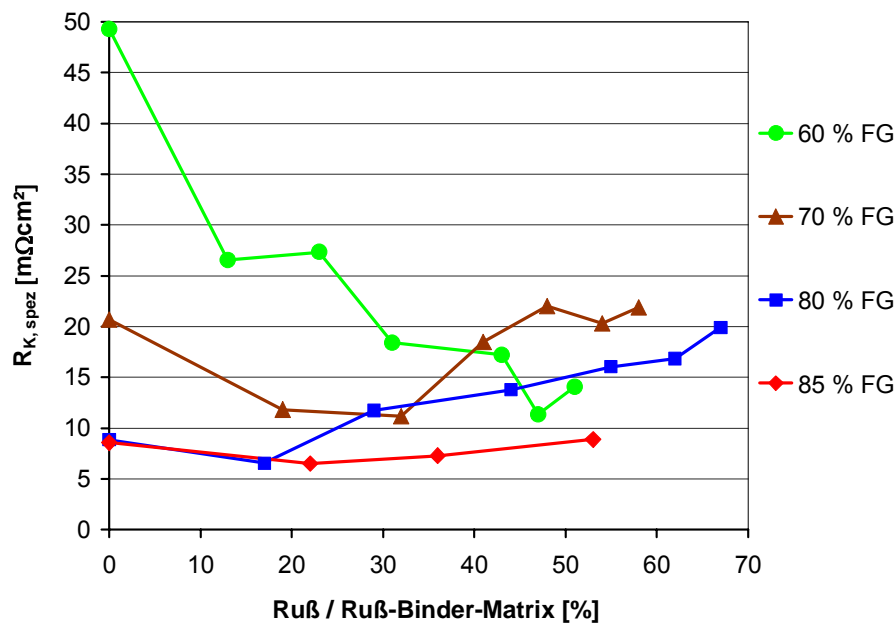


Diagramm 3.4: Aufstellung der flächenspezifischen Kontaktübergangswiderstände der Compounds mit einem Füllgrad von 60 - 85 Gew.-% über den gewichtsspezifischen Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix

Auch bei den Kontaktübergangswiderständen ist eine ähnliche Tendenz wie bei den Durchgangs- und Bulkwiderständen zu erkennen. Sehr interessant bei Betrachtung des Diagramm 3.4 sind die Kontaktwiderstandswerte bei nur sehr geringem oder ganz fehlendem Rußanteil. In diesem Bereich liegen die Werte der unterschiedlichen Gesamtfüllgrade deutlich näher zusammen und zeigen so einen insgesamt flacheren Verlauf des Einflusses von Leitruß auf die Kontaktübergangswiderstände. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Leitruß auf die bei Verwendung als Bipolarplattenmaterial sehr wichtigen Kontaktübergangswiderstände einen erheblich geringeren Einfluss hat als bei den Bulkwiderständen. Wie die Kurven in Diagramm 3.4 zeigen, fallen die Kontaktwiderstände schon bei geringen oder ohne Rußanteil im Vergleich geringer aus. Der Bereich lokaler Minima des Kontaktwiderstandes ist deutlich ungenauer zu erkennen als noch bei den Durchgangs- oder Bulkwiderständen.

Anhand dieser Messergebnisse lässt sich zeigen, dass eine Beimengung von Leitruß in einen Graphit-Binder-Compound positive Auswirkungen zur Reduzierung der elektrischen Widerstände hat. Dabei zeigt sich, dass geringe Rußkonzentrationen von weniger als 30 Gew.-% in der Ruß/Binder-Matrix schon einen erkennbar positiven Einfluss auf die Widerstände der Compounds ausüben. Bei einem Rußanteil innerhalb der Ruß/Binder-Matrix von 30 - 50 Gew.-% kommt es deutlich zu lokalen Minima des Gesamtwiderstands. Da sich dieser Effekt besonders im Bulkwiderstand und weniger im Kontaktübergangswiderstand bemerkbar macht, lässt sich dies mit einem optimierten Zusammenspiel zwischen dem Graphit- und Rußanteil erklären. Die Idee ist, dass sich dabei eine höherwertige Anzahl von Leitungspfaden zwischen den einzelnen Graphitflocken aufgrund von Leitungsbrücken über die kleineren Rußpartikel ausbildet. Im Gegensatz dazu hat eine sehr hoch gefüllte Ruß/Binder-Matrix mit über 50 Gew.-% Rußanteil wieder steigende elektrische Widerstandswerte aufgrund der Tatsache, dass nur noch ein geringerer Graphitanteil vorhanden ist und so der Abstand zwischen den Graphitflocken vergrößert wird. Dies wiederum führt zu einer geringeren Anzahl von Leitungsbrücken zwischen den Graphitflocken und somit zu steigenden Widerständen.

Zur weitergehenden Verdeutlichung dieses Modells dienen die folgenden drei Abbildungen:

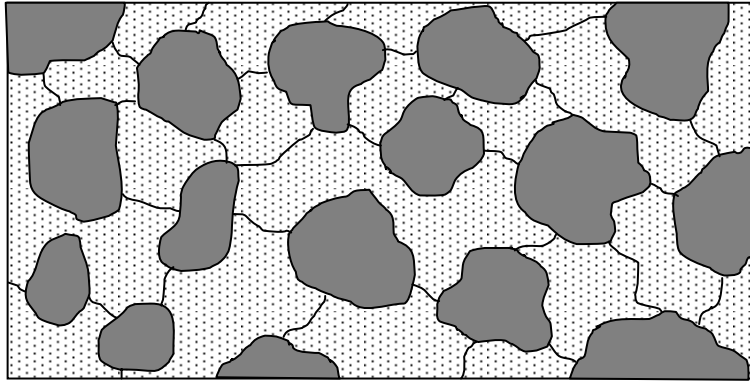


Abbildung 3.10: Leitungspfade durch ein ternäres Compound-System bei einem Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix von unter 30 Gew.-%

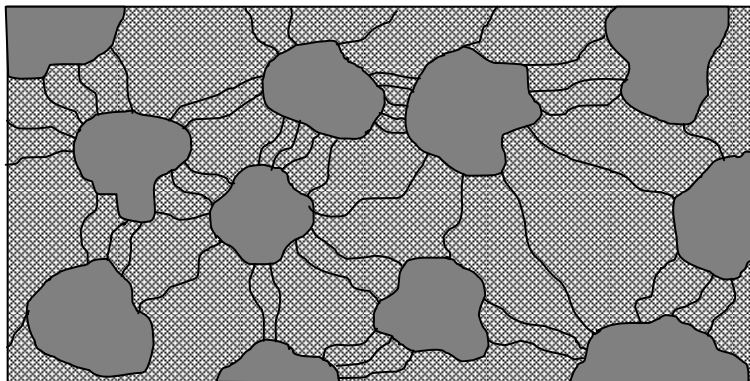


Abbildung 3.11: Leitungspfade durch ein ternäres Compound-System bei einem Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix von 30 - 50 Gew.-%

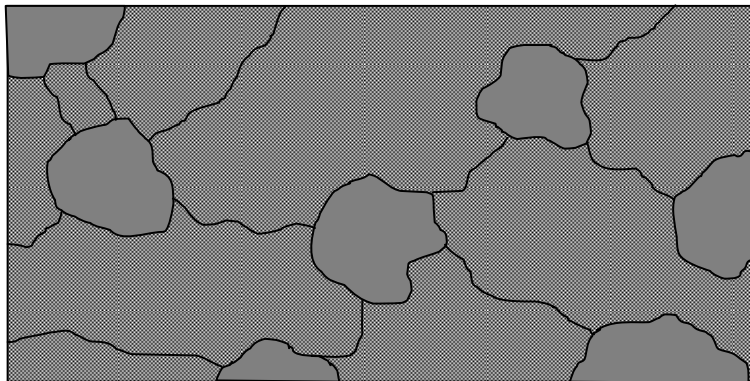


Abbildung 3.12: Leitungspfade durch ein ternäres Compound-System bei einem Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix von über 50 Gew.-%

Neben den Ergebnissen des Widerstandsverhaltens ternärer Compounds ergaben sich im Rahmen dieser Untersuchung auch interessante Erkenntnisse zum Verhalten der Materialdichte abhängig vom Rußanteil. Die Dichte der Proben wurde dabei nach folgender Formel berechnet:

$$\rho_{\text{Compound}} = \frac{100}{\frac{w_{\text{Graphit}}}{\rho_{\text{Graphit}}} + \frac{w_{\text{Ruß}}}{\rho_{\text{Ruß}}} + \frac{w_{\text{PP}}}{\rho_{\text{PP}}}} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (\text{Gl. 3.10})$$

ρ_{Compound} : Errechnete Dichte des Compounds $[\text{g/cm}^3]$

ρ_{Graphit} : Dichte des verwendeten Graphits - $2,185 \text{ g/cm}^3$

$\rho_{\text{Ruß}}$: Dichte des verwendeten Ruß - $1,900 \text{ g/cm}^3$

ρ_{PP} : Dichte des verwendeten PP - $0,902 \text{ g/cm}^3$

w_i : Gewichtsanteil der Komponente i im Compound [%]

Nach Auswertung der Berechnungsergebnisse zeigte sich, dass der Ruß bedeutenden Einfluss auf die Dichte der heißgepressten Proben hat. Die beiden folgenden Diagramme stellen diesen Sachverhalt dar:

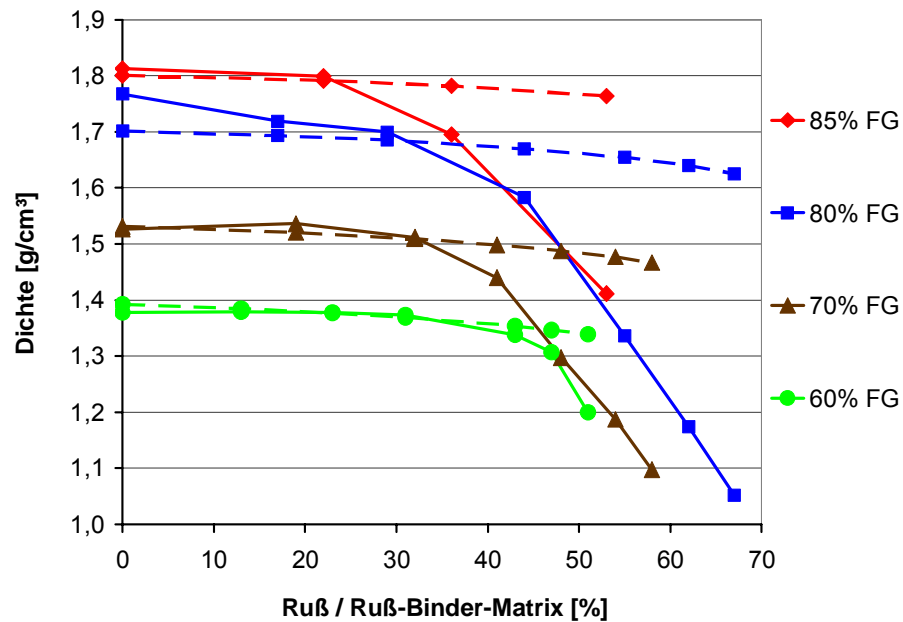


Diagramm 3.5: Aufstellung der errechneten Probendichte (gestrichelte Linien) und der gemessenen Probendichte (durchgezogene Linien) der heißgepressten Probekörper, bezogen auf den gewichtsspezifischen Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix

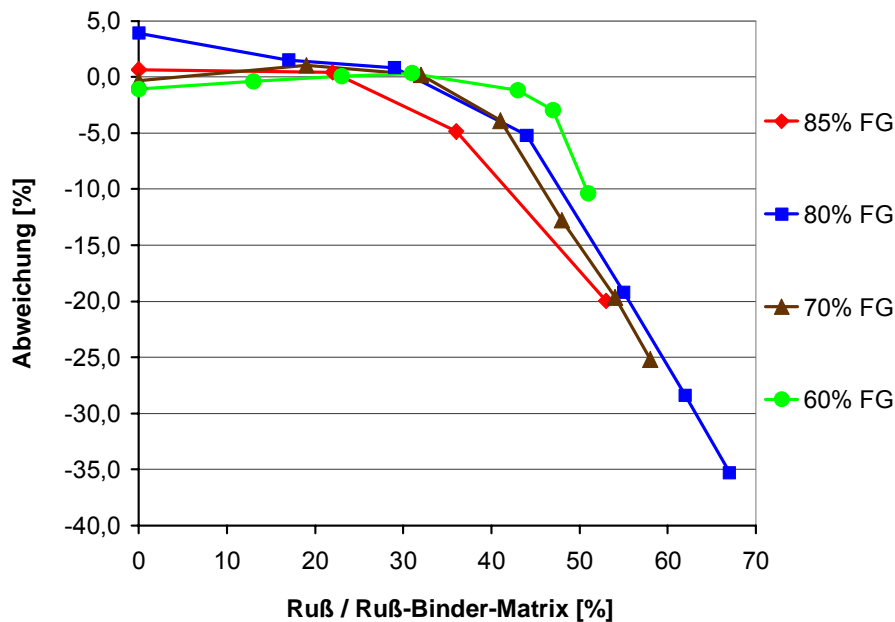


Diagramm 3.6: Abweichungen der gemessenen Dichtewerte zu den errechneten Dichtewerten der heißgepressten Probekörper, bezogen auf den gewichtsspezifischen Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix

Diagramm 3.5 und Diagramm 3.6 zeigen auf, dass ein erhöhter Rußanteil deutlich zur Reduzierung der Dichtewerte von heißgepressten Compoundproben beiträgt. Dieser Effekt wird umso deutlicher bei sehr hoch gefüllten Compounds. Sehr interessant ist dabei, dass sich dieser Effekt erst bei höheren Rußanteilen oberhalb von 30 - 40 Gew.-% in der Ruß-Binder-Matrix bemerkbar macht. Der Schwellenwert dafür liegt demnach genau in jenem Bereich, in dem auch die lokalen Minima der spezifischen Widerstände liegen. Diese Verringerung der Dichte der heißgepressten Compoundproben mit hohem Rußanteil lässt sich nur mit Porositäten im Materialinneren erklären. Diese These lässt sich durch die steigenden Widerstandswerte stützen, wobei mechanische Untersuchungen zur Materialfestigkeit weitere interessante Ergebnisse zu diesem Sachverhalt liefern könnten. Solche Untersuchungen konnten jedoch im Rahmen der Arbeit von [Niemzig] nicht vollzogen werden.

Eine weitere sehr wichtige Erkenntnis dieser Untersuchung, besonders für die späteren Aktivitäten zur spritzgießtechnischen Verarbeitung dieser Compounds, liegt im Fließverhalten der Materialproben. Für den Heißpressvorgang wurde eine Presskraft von maximal 7,7 kN festgelegt, was einem Massedruck von 383 bar entspricht. Compounds mit geringem Gesamtfüllgrad und ebenfalls geringem Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix zeigten aber schon bei erheblich geringeren Presskräften ein sehr ausgeprägtes Fließverhalten, indem Compoundmaterial durch den Ringspalt zwischen Presskolben und Presszylinder austrat. Für diese Compounds musste die Presskraft deutlich abgesenkt werden, um ein völliges Austreten des Materials aus der Pressform zu verhindern. Das nachfolgende Diagramm zeigt die materialabhängig erreichten Presskräfte während des Pressvorgangs, wobei zu beachten

ist, dass die Presskraft individuell vom Bediener nach Ermessen und Erkennbarkeit des Materialaustritts eingestellt wurde:

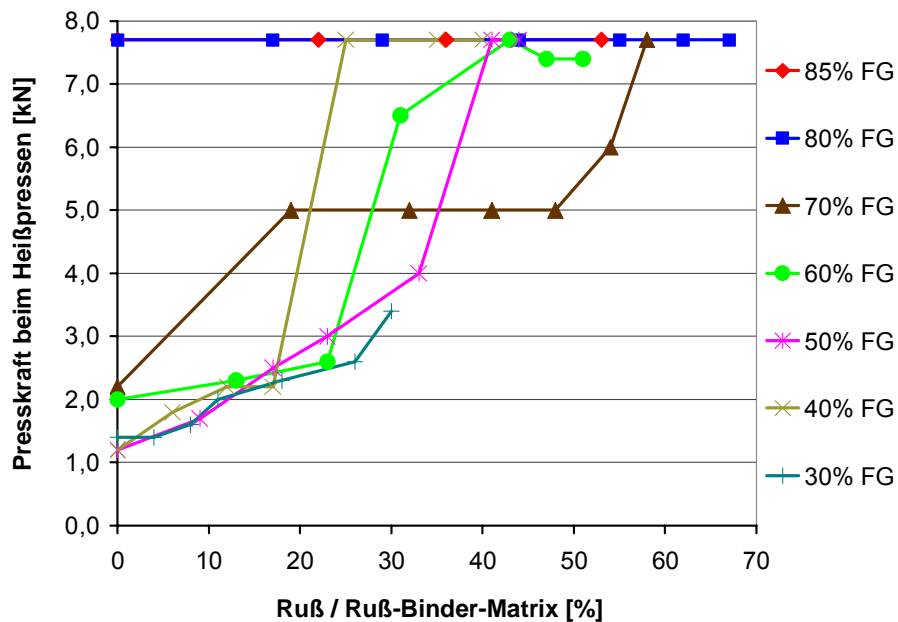


Diagramm 3.7: Aufstellung der erreichten Presskräfte während des Heißpressvorgangs der verschiedenen Compounds mit einem Gesamtfüllgrad von 30 - 85 Gew.-%, bezogen auf den gewichtsspezifischen Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix

Auch bei den während des Heißpressvorgangs erreichbaren Presskräften, die Rückschlüsse auf das Fließverhalten der Compounds zulassen, zeigt sich die Abhängigkeit des Materialverhaltens vom Rußgehalt in der Ruß-Binder-Matrix.

Ganz allgemein kann mit den Ergebnissen dieser Untersuchung der bedeutende Einfluss des Leitrusses in einem ternären Graphit-Ruß-Binder-Compound aufgezeigt werden, was für weitergehende Arbeiten bei der Herstellung und Verarbeitung von Compound-Materialien zu Bipolarplatten zum Tragen kommt.

3.2 Entwicklung spritzgießfähiger Compounds

Auf Basis der oben dargestellten Vorkenntnisse zu hochgefüllten Graphit-Compounds sollte eine Material-Komposition entwickelt werden, die zum einen den Anforderungen nach guter Fließfähigkeit des Spritzgießprozesses gerecht wird, zum anderen möglichst geringe elektrische Widerstände in Bipolarplatten ermöglicht.

Nach intensiven Voruntersuchungen mit verschiedenen Graphiten und Leitrussen, die alle in Polypropylen gebunden waren, konnten geeignete Rohstoffe für diese spezielle Anwendung eruiert werden. Für den Graphit fiel die Wahl auf einen synthetischen Elektrographit mit hoher Schüttdichte. Compounds mit einem solchen Graphit müssen zwar mit einem höheren

Feststoffanteil gefüllt werden, um geringe elektrische Widerstände zu erreichen, ermöglichen aber selbst bei diesen hohen Füllgraden gute Fließraten und damit ausreichend geringe Viskositäten, um spritzgießtechnisch verarbeitet zu werden (siehe Kapitel 7). Als Ruß wurde ein spezieller Hochleitfähigkeitsruß mit hohem BET-Wert (der BET-Wert gibt die spezifische Oberfläche in m^2/g von porösen Medien an) ausgewählt, der sich zwar aufgrund seiner hohen Strukturierung nur schwer in ein Compound einarbeiten lässt, andererseits aber für eine gute Brückenbildung zwischen den Graphitpartikel sorgt und somit schon in kleinen Anteilsmengen zu einem deutlich reduzierten Widerstandsverhalten führt.

Nach Festlegen auf die Hauptkomponenten des Graphit-Compounds wurde eine Untersuchungsreihe durchgeführt, die Rückschlüsse auf ein geeignetes Mischungsverhältnis dieser drei Komponenten zulässt. Durch systematische Variation des gravimetrischen Rußanteils im Füllstoffanteil (Ruß / Graphit+Ruß) und des Füllstoffanteils im Compound sollte ein Compound mit einem Mischungsverhältnis gefunden werden, das sich spritzgießtechnisch zu Bipolar-Halbplatten verarbeiten lässt bei gleichzeitig geringen elektrischen Widerständen der aus zwei Halbplatten zusammengesetzten Bipolarplatten. Bei dem verwendeten Graphit mit hoher Schüttdichte wurde ein Füllgradbereich von 80 - 85 Gew.-% untersucht, wobei der Rußanteil im Füllstoff zwischen 0 - 8 Gew.-% variiert wurde. Die so hergestellten Compounds wurden anschließend im Spritzgießverfahren zu Bipolar-Halbplatten verarbeitet, wobei der Spritzgießprozess immer wieder den Materialanforderungen angepasst wurde. Es zeigte sich dabei, dass sich nicht alle Compounds zu vollständig gefüllten Halbplatten verarbeiten ließen. Diese Versuche wurden in der nachfolgenden Widerstandsuntersuchung nicht weiter berücksichtigt. Das nachfolgende Diagramm zeigt die flächenspezifischen Widerstände von Bipolarplatten mit variierten Materialzusammensetzungen. Dargestellt sind nur die untersuchten und in einem stabilen Spritzgießprozess verarbeitbaren Compound-Bipolarplatten:

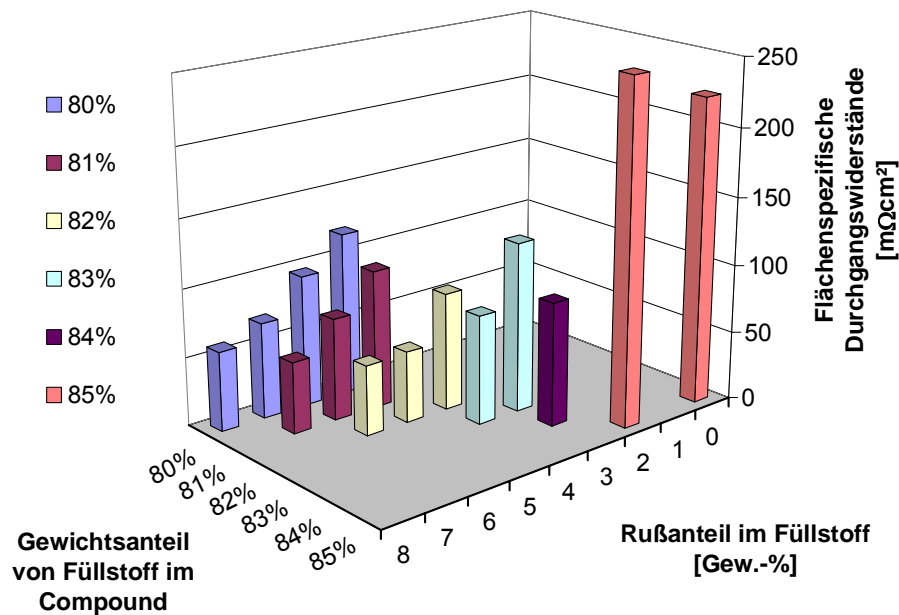


Diagramm 3.8: Flächenspezifische Durchgangswiderstände bei 25 bar Probenanpressdruck von spritzgegossenen Bipolarplatten mit variierter Materialzusammensetzung

Anhand dieser Darstellung ist die Abhängigkeit des Durchgangswiderstandes vom Füllstoff- und Rußanteil im Compound zu erkennen. Ein geringerer Füllstoffanteil kann mit einem höheren Rußanteil bezüglich des Widerstandsverhaltens kompensiert werden. Compounds mit geringen Füllstoff- und Rußanteilen wurden im Rahmen dieser Versuchsreihe ausgeklammert und fehlen demzufolge im hinteren Bereich des Diagramms. Im Diagramm-Vordergrund fehlen die nicht mehr zu verarbeitenden hochgefüllten Compounds.

Auf Basis dieser Untersuchungsergebnisse und unter Zugrundelegung der ausgewählten Rohstoffe wurde für ein Compound mit 82 Gew.-% Füllstoffanteil und 5 Gew.-% Ruß im Füllstoff ein günstiger Kompromiss zwischen spritzgießtechnischer Verarbeitbarkeit und gutem Widerstandsverhalten der Bipolarplatten aufgezeigt. In allen weiteren Untersuchungsreihen im Rahmen dieser Arbeit wird demzufolge an dieser Compoundzusammensetzung festgehalten.

4 Herstellung des Graphit-Compounds

In der Zusammensetzung und Komposition der Graphit-Compounds liegt ein wichtiger Anteil des Know-Hows zur spritzgießtechnischen Herstellung von Bipolarplatten. Abweichungen von nur einem Prozent der jeweiligen Bestandteile haben erhebliche Auswirkungen auf die spätere Verarbeitung und die Eigenschaften der hergestellten Artikel.

Des Weiteren sind alle Bestandteile des Compounds in einer großen Produktvielfalt mit deutlich zu unterscheidenden Eigenschaften vorhanden. Um die daraus folgende, nahezu unübersichtliche Bandbreite von unterschiedlichen Materialien einzugrenzen, sollen im Rahmen dieser Arbeit nur ternäre Compoundsysteme mit Graphit als Hauptbestandteil und Ruß als Nebenbestandteil des Füllstoffs sowie ein thermoplastischer Kunststoff als Binder betrachtet werden. Selbst mit dieser Einschränkung lässt sich noch eine Vielzahl unterschiedlicher Compounds mit ganz spezifischen Eigenschaften herstellen.

Weitere in Betracht zu ziehende Komponenten wie Kohlefasern, Glasfasern, Nanotubes, Metallpartikel, etc. sollen im Rahmen dieser Arbeit unberücksichtigt bleiben.

4.1 Füllstoffkomponenten

Unter den Begriff Füllstoffkomponenten sollen hier alle pulverförmigen Feststoffbestandteile des Compounds zusammengefasst werden. Dies begründet sich vornehmlich in der Verarbeitung der Bestandteile während des Compoundierungsprozesses, in dem alle Füllstoffkomponenten über eine eigene gravimetrisch geregelte Dosiervorrichtung dem Doppelschneckenextruder zugeführt werden.

4.1.1 Graphit

Graphit [aus dem griechischen gráphein – (ein)ritzen, schreiben] ist neben Diamanten, Fullerenen und Kohlenstoff-Nanoröhren eine stabile Modifikation des reinen Kohlenstoffs. Graphit selber kristallisiert in einer hexagonalen ebenen Kristallgitterstruktur. Er ist schwarz, undurchsichtig, sehr weich und besitzt eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit. Außerdem ist er schwer brennbar und aufgrund seiner kristallinen Ausprägung chemisch sehr stabil und resistent.

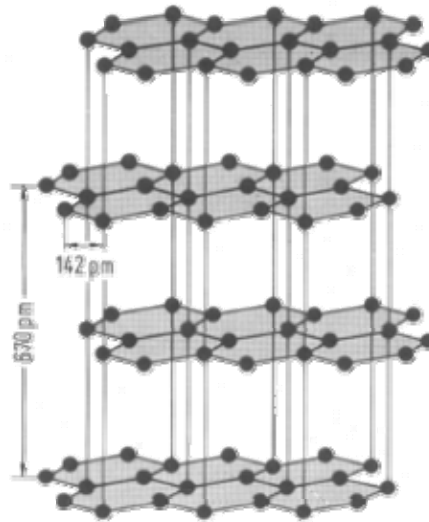


Abbildung 4.1: Hexagonale Schichtgitter-Kristallstruktur von Graphit [Riedel]

Die hexagonalen Flächengitter stehen über relativ schwache Van der Waals-Kräfte in Wechselwirkung zueinander. Die Flächengitter sind in sich sehr stabil, können jedoch leicht gegeneinander verschoben werden, wodurch sich die schmierende Eigenschaft des Graphits erklären lässt. Daneben weist Graphit stark anisotrope Eigenschaften auf. In den Kristallflächenebenen sind elektrische Leitwerte von etwa $2,6 \cdot 10^4$ S/cm möglich, wohingegen die Leitwerte senkrecht dazu um vier Zehnerpotenzen kleiner sind [Hollemann].

Graphite lassen sich grundsätzlich durch sechs Parameter charakterisieren, die in Beziehung zueinander stehen und sich wechselseitig beeinflussen [GK-1]:

- | | | |
|-----------------|--------------|------------------|
| ♦ Partikelform | ♦ Porosität | ♦ Kristallinität |
| ♦ Partikelgröße | ♦ Oberfläche | ♦ Reinheit |

Es sind diese Parameter, die starken Einfluss auf die Verarbeitbarkeit und die Kennwerte von spritzgegossenen Bipolarplatten aus Graphit-Compounds ausüben.

Für die Verarbeitbarkeit des Graphit-Compounds sind die Partikelform, die Oberflächenstruktur und die durchschnittliche Partikelgröße maßgeblich. Für die Verwendung der Graphit-Compounds in spritzgegossenen Bipolarplatten sind die Reinheit des Graphits für die chemische Inertheit sowie der Kristallisationsgrad und die Güte der elektrischen Kontaktstellen für die Leitfähigkeit entscheidend.

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete synthetische Elektrographit wird in einem patentierten Verfahren hergestellt [Spahr-01] und verfügt über eine hohe Schüttdichte. Seine Partikelform ist eher kompakt und weist eine weniger kantige Struktur auf. Dieser Graphit stellt ein Standardprodukt mit hoher Nachhaltigkeit dar, was sich vorteilhaft in geringen

Qualitätsunterschieden einzelner Lieferchargen bemerkbar macht. Auch preislich ist dieser Standard-Graphit mit etwa 5 €/kg sehr interessant, besonders im Vergleich zu aufwändiger produzierten Spezialgraphiten, die > 10 €/kg kosten können. Er ist erheblich einfacher und ohne besondere chemische Nachbehandlungen herzustellen, wodurch natürlich auch geringere Mengen an chemischen Produktionsabfällen entstehen. Einzig die Partikelgrößenverteilung wurde durch einen zusätzlichen Prozessschritt auf minimal 5 µm begrenzt. Durch den Wegfall der sehr kleinen Partikel erhöht sich die Verarbeitbarkeit des Graphits einerseits in der Compoundierung andererseits beim Spritzgießen deutlich. Dieser Effekt wird durch die Verringerung der internen Reibung aufgrund der kleineren spezifischen Oberfläche des Graphits zurückgeführt.

4.1.2 Leitruß

Die Verwendung von Leitrußen als dritte Komponente in einem Graphit-Compound hat einen wichtigen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials. Der Rußanteil wirkt sich dabei auf die Verarbeitbarkeit und die elektrischen Leitwerte aus und zeigt ebenso positive Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften von spritzgießtechnisch hergestellten Artikeln [Kaiser-1].

Zunächst sollen hier die Unterschiede zwischen Ruß und Graphit aufgezeigt werden:

- Ruß entsteht bei der unvollständigen Verbrennung oder thermischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen. Die Partikelgröße von Rußen ist erheblich geringer als die von Graphiten. Sehr fein gemahlene Graphite weisen d_{90} -Werte (d.h. 90 % der Partikel sind kleiner als der angegebene Wert) von mindestens 4 µm auf, wohingegen die Primärpartikelgröße von Rußen bei etwa 40 nm liegt [TIMCAL-1].
- Die Kristallgröße von Rußen liegt bei etwa 1-2 nm, während die von Graphiten über 100 nm beträgt [TIMCAL-1].
- Die spezifische Oberfläche von Rußen ist größer und liegt bei 50 – 1200 m²/g, gegenüber 8 – 250 m²/g bei Graphiten [TIMCAL-1].
- Ruße haben eine andere Morphologie als Graphite. Die Primärpartikel sind eher kugelig, wohingegen Graphite eine schieferartige, plättchenförmige Struktur aufweisen.
- Ruße sind in ihren Eigenschaften (z.B. bei den elektrischen Leitwerten) isotrop, Graphite aufgrund ihrer Schichtgitterstruktur stark anisotrop.
- Da Ruße keine gegeneinander verschiebbare Schichtgitterstruktur haben, wirkt sich Ruß bei mechanischer Scherung zwischen aneinander gleitenden Oberflächen eher abrasiv aus, wohingegen Graphit oft als Schmiermittel zum Einsatz kommt.

Die Verwendung von Leitruß in einem hochgefüllten Graphit-Compound dient im Wesentlichen als "Brückenbildner" zwischen den einzelnen Graphitpartikeln. Da die

Primärpartikelgröße von Rußen um 2 – 3 Zehnerpotenzen kleiner ist als die von Graphit, lagern sich die Rußpartikel innerhalb des Compounds zwischen den Graphitpartikel an und bilden so weitere elektrische Kontaktpfade, die für eine deutliche Reduzierung der Materialwiderstände verantwortlich sind (siehe Kapitel 3.1.3).

Da Ruße nicht über gegeneinander verschiebbare Schichtgitterstruktur wie Graphite verfügen, wirken sie sich in einem hochgefüllten Compound besonders abrasiv in einem Fließprozess aus. Der Ruß erhöht dabei signifikant die Scherkräfte während des Fließens und führt damit zu einer höheren Viskosität des Compounds, was sich besonders bei der spritzgießtechnischen Verarbeitung bemerkbar macht. Obwohl diese Eigenschaft die Verarbeitbarkeit einschränkt, birgt sie jedoch den Vorteil eines gut miteinander verbundenen Füllstoffanteils im Compound, was sich anhand der verringerten elektrischen Widerstände belegen lässt. Gleichzeitig kann dieser Effekt auch die mechanische Festigkeit der Compound-Platten positiv beeinflussen, da die ineinander greifenden Füllstoffe Druckbelastungen besser kompensieren können, was insbesondere bei der Warmformbeständigkeit sehr vorteilhaft zum Tragen kommt (siehe Kapitel 9.3).

4.2 Kunststoff als Bindemittel

Der Kunststoff als Bindemittel im Compound spielt eine entscheidende Rolle in der Verarbeitung und insbesondere bei den physikalischen sowie mechanischen Eigenschaften des Compound-Artikels. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich thermoplastische Kunststoffe behandelt, wobei ein Fokus auf die kostengünstigen und sehr einfach zu verarbeitenden Polypropylene gelegt wurde.

Zur Auswahl eines für den Verwendungszweck geeigneten Kunststoffes wurde allem voran eine möglichst hohe chemische Beständigkeit vorgegeben, um den aggressiven Bedingungen des Brennstoffzellenbetriebs widerstehen zu können. Im Anschluss daran wurden Stoffwerte wie Glasübergangs- bzw. Aufschmelztemperatur (nach ISO 11357), die Warmformbeständigkeit (nach ISO 75, HDT/A oder HDT/B), die anzunehmenden Schwindungswerte und die für die spritzgießtechnische Verarbeitung wichtigen Werte für die Fließfähigkeit (nach ISO 1133, Melt Flow Rate (MFR) in g/10 min oder Melt Volume Rate (MVR) in cm³/10 min) herangezogen. Für den Gebrauch des Polymers in einem hochgefüllten Graphit-Compound spielen daneben auch andere Eigenschaften eine gewichtige Rolle. Während des Extrusionsprozesses sind ein einfaches Aufschmelzverhalten und eine homogene Schmelze, in die hohe Feststoffmengen eingearbeitet werden können, wichtige Voraussetzungen für eine stabile Compoundierung des hochgefüllten Materials. Zur erfolgreichen spritzgießtechnischen Verarbeitung der Compounds werden weitere Anforderungen an das Bindematerial gestellt. Da der Kunststoffanteil im Compound mit 15 - 25 Gew.-% sehr gering ausfällt, muss der Kunststoff das Compound homogen durchdringen und für einen möglichst

gleichmäßigen Materialfluss während der Einspritzphase sorgen, wobei er zudem sehr starken Scherbeanspruchungen ausgesetzt ist. Im fertigen Compound-Artikel sollte das Bindermaterial idealerweise gleichmäßig und homogen verteilt im Artikel vorliegen, um möglichst isotrope Materialkennwerte des Artikels aufzuweisen.

4.2.1 Polypropylen

Unter der Vielzahl möglicher Thermoplaste wurden Polypropylene wegen ihrer höheren Warmformbeständigkeit gegenüber Polyethylen, ihrer ausgezeichneten Spritzgießeignung, der hohen chemischen Stabilität, ihrer breit gefächerten Sortenvielfalt und nicht zuletzt wegen ihres günstigen Preises bevorzugt.

Bei der Auswahl eines geeigneten Polypropylen-Materials wurde der Blick auf eine möglichst hohe thermische Warmformbeständigkeit für dauerhafte Gebrauchstemperaturen von über 100 °C gelegt, da die Betriebstemperaturen in PEM-Brennstoffzellen leicht bis auf 80 - 90 °C steigen und lokal auch etwas darüber liegen können. Unter dieser Voraussetzung kommen nur hochkristalline und damit weniger stark vernetzte Polypropylene mit höherer Dichte in Frage, die Dauergebrauchstemperaturen von ca. 110 °C erreichen. Genau diese hochkristallinen Polypropylene schmelzen beim Überschreiten der Schmelztemperaturen niedrigviskos auf, im Gegensatz zu den amorphen, stärker vernetzten Polypropylenen, die eher erweichen. Dieses Schmelzverhalten verhilft zu einer homogenen Durchmischung und einer möglichst guten Fließfähigkeit des Compounds im Spritzgießprozess.

4.2.2 Hochtemperaturthermoplaste

Für Hochtemperatur PEM-Brennstoffzellen (HT-PEM-BZ), die bei Betriebstemperaturen von bis zu 200 °C arbeiten, reichen herkömmliche Polypropylene als Bindermaterial der Bipolarplatten nicht mehr aus. Hier müssen Hochtemperaturthermoplaste als Bindermaterial in Betracht gezogen werden. Unter den Hochtemperaturthermoplasten gibt es eine Reihe von Produkten, die für Dauergebrauchstemperaturen von über 200 °C geeignet sind. Zu nennen wären dabei:

- Flüssigkristalliner Copolyester (LCP)
- Polyphenylensulfid (PPS)
- Polyphenylenoxid (PPO)
- Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA)
- Polyethersulfon (PES)
- Polyetheretherketon (PEEK)

Ihr Nachteil besteht in den sehr hohen Rohstoffkosten und der außerordentlich anspruchsvollen Verarbeitung, besonders in einem hochgefüllten Compound. Diese

Thermoplaste sollen hier nur erwähnt werden, um die Möglichkeit aufzuzeigen, spritzgießtechnisch hergestellte Bipolarplatten auch für Hochtemperaturanwendungen wie in HT-PEM-BZ einzusetzen. Mit den bisherigen Untersuchungsergebnissen ließ sich kein thermoplastischer Binder für Hochtemperaturanwendungen identifizieren, der in einem hochgefüllten Compound spritzgießtechnisch zu Bipolar-Halbplatten verarbeitbar war.

4.2.3 Additive

Es existiert eine Vielzahl von Kunststoff-Additiven, die die Eigenschaften des zu verarbeitenden Kunststoffes nachhaltig beeinflussen und es so ermöglichen, den Kunststoff auf den Herstellungsprozess und den gewünschten Artikel anzupassen. Die Additive greifen dabei entweder direkt in die chemische Struktur der Polymerketten ein oder wirken eher mechanisch als Fremdmaterialpartikel, die als Keimzellen bei der Erstarrung der Schmelze dienen und so Einfluss auf die Erstarrungsstruktur des Kunststoffes ausüben. Für die Anwendung in Graphit-Compounds wären Additive zur Beeinflussung des Fließverhaltens und der Entformungsfähigkeit aus der Werkzeugkavität von Interesse. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Fließfähigkeit hochgefüllter Compounds größtenteils von der Form und Beschaffenheit (Morphologie) des Füllstoffes abhängt, zumal dieser in Massenfüllgraden von 80 % und höher vorliegt. Zudem wirkt sich der sehr hohe Füllstoffanteil im Compound negativ auf die mechanischen Eigenschaften wie Zug-, Biege- und Scherfestigkeit des Materials aus, da die Füllstoffpartikel einer homogenen, dreidimensionalen Vernetzung des Polymers im Wege stehen. Genau dieser Umstand bedingt den Wunsch nach einer Anpassung der Artikeloberfläche zur leichteren Entformung aus einer feinstrukturierten Werkzeugkavität, durch Zugabe eines entsprechenden Additivs.

Die Zugabe eines Entformungsadditivs in das Bindermaterial des Compounds hat jedoch Einfluss im gesamten Compound und schlussendlich auch auf die Eigenschaften des fertigen Compound-Artikels. Vor diesem Hintergrund ist die Verwendung von material-internen Additiven in dieser Anwendung nur nach genauer Kenntnis ihres Einflusses auf das Verhalten des Compounds während der Herstellung und der Auswirkungen auf den Artikel ratsam.

Andere Additive zur Erhöhung der Warmformbeständigkeit bestehen im Wesentlichen aus Feststoffpartikeln wie Talkum oder Glasfasern, die in der Materialschmelze als Keimzellen der kristallinen Erstarrung dienen und so durch eine höherkristalline innere Struktur des erstarrten Materials eine höhere Warmformbeständigkeit bewirken. In einem mit Feststoffpartikeln hochgefüllten Compound können solche Additive ihren Einfluss jedoch kaum ausspielen, was ihre Verwendung in diesem Anwendungsfall nicht sinnvoll erscheinen lässt.

Daneben ist bei der Verwendung chemischer Additive immer zu bedenken, inwieweit sich diese im späteren Artikel und im Gebrauchsumfeld der Brennstoffzellen-Anwendung

bemerkbar machen. Ionische Auslösungen der Additive können sich dabei katalysator-schädigend oder auf die Zellmembran auswirken und so zu beschleunigter Degradation der Zelle führen. Auch aus der Entwicklung anderer Brennstoffzellen-Komponenten - wie z.B. dem Dichtungsmaterial - sind die negativen Auswirkungen chemischer Materialzusätze bekannt und werden deswegen von Brennstoffzellenherstellern im Vorfeld ausgeschlossen [Ballard].

4.3 Vormischen der Füllstoffkomponenten

Das in dieser Arbeit zu Grunde liegende Verfahren zur Herstellung von hochgefüllten Graphit-Compounds teilt diese in zwei Hauptbestandteile: Zum einen den Füllstoff, bestehend aus pulverförmigen Feststoffpartikeln, zum anderen den Thermoplasten in Granulatform als Bindermaterial. Dabei ist eine freie Variation der jeweiligen Zusammensetzung des Füllstoffs aus pulverförmigen Partikeln und des Binders aus verschiedenen Thermoplasten und Additiven möglich. Die beiden Hauptbestandteile werden demzufolge nur nach der Beschaffenheit der Rohstoffe (Pulver oder Granulat) unterschieden, um diese im späteren Verlauf optimal zueinander verarbeiten und dosieren zu können.

Da die Füllstoffzusammensetzung einen bedeutenden Einfluss auf die Eigenschaften des Compounds hat, werden die verschiedenen Bestandteile (im Wesentlichen Graphit und Leitruß) nach dem gewünschten Massenverhältnis abgewogen und in einem Industriemischer der Firma *LabTech - Typ LMX 100-VS/W* mit einem Fassungsvermögen von bis zu 100 l über mehrere Minuten bei unterschiedlichen Drehzahlen (zwischen 200 bis 1200 min⁻¹) vermischt (siehe Abbildung 4.2).



Abbildung 4.2: Industriemischer zum Vormischen der Füllstoffkomponenten im Extruderpark

Dabei wird eine homogene Mischung aller pulverigen Füllstoffkomponenten erreicht und Konzentrationsunterschiede sowie Agglomerate der einzelnen Bestandteile des Füllstoffs unterbunden.

Bei den in dieser Arbeit betrachteten ternären Compounds bestehen die Füllstoffe aus lediglich zwei Komponenten - einem Elektrographit hoher Schüttdichte und einem Leitruß. Die Füllstoffmischungen werden dabei anhand ihres Mischungsanteils an Leitruß und der Bezeichnung ihrer Komponenten unterschieden. Eine Füllstoffmischung mit 10 Gew.-% Ruß- und 90 Gew.-% Graphitanteil erhält die Bezeichnung "10er-Mischung" mit den nachfolgenden Komponentenkürzeln, z.B. G04-R01 (für Graphitsorte vier und Ruß-Sorte eins).

Die so eindeutig definierte Füllstoffmischung (z.B. 5er-Mischung mit G04-R01) wird daraufhin dem Extrusionsprozess zugeführt.

4.4 Zudosieren der Komponenten

Um den exakten Füllstoff- und Binderanteil des Compounds einzuhalten und diese kontinuierlich dem Extrusionsprozess zuzuführen, ist es notwendig, beide Komponenten gravimetrisch in den Prozess einzudosieren. Dazu kommen zwei gravimetrische, computergesteuerte Dosieranlagen der Firma *K-Tron Typ K-CL-KT20* zum Einsatz. Diese sind über ein Steuergerät Typ *K-Tron Soder K-LCD* miteinander gekoppelt und werden über eine Kontrollsoftware der Firma *Thermo Haake - PolyLab Monitor V.3.1* kontrolliert und angesteuert. Beide Dosiervorrichtungen besitzen zum Fördern und Austragen des Materials Doppelschnecken, die in ihrer Form (Gewindesteigung, Gangtiefe- und Volumen, etc.) an das zu fördernde Material angepasst sind. Die Anlagen stehen auf Waagen, welche die Massenausträge pro Zeiteinheit (in g/h) erfassen und die Schneckendrehzahl auf den gewünschten Massenstrom einregeln. Besonders bei Füllstoffen mit sehr geringer Schüttdichte variiert die Drehzahl der Förderschnecken sehr stark in Abhängigkeit des Füllstandes im Vorratsbehälter. Bei Erreichen einer Mindestmenge im Vorratsbehälter muss dieser nachgefüllt werden, da es ansonsten zu starken Abweichungen des Massenstromes vom Sollwert kommt. Zudem neigen Füllstoffe mit sehr geringer Schüttdichte von weniger als 100 g/l vermehrt zur "Brückenbildung". Dabei bildet sich über den Förderschnecken ein Materialkonglomerat aus ineinander verhakten Partikeln, das einem weiteren Nachsacken des Füllstoffs entgegenwirkt und so den Förderstrom zum Erliegen bringt. Dieses Verhalten geht so weit, dass der Vorratsbehälter für solche Füllstoffe glatte, senkrechte Wände ohne jegliche Engstellen aufweisen muss, um einen konstanten Massenstrom und ein Nachsacken des Füllstoffvorrats sicherzustellen. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Elektrographit hoher Schüttdichte können aufgrund seines ausgezeichneten Einzugverhaltens solche Anforderungen ausgeschlossen werden.

Als Regelgröße der beiden über die *K-Tron Soder K-LCD* gekoppelten Dosierer wird der Gesamtmassenstrom aus beiden Dosieranlagen und der prozentuale Anteil des Füllstoff-Dosierers am Gesamtmassenstrom vorgegeben. Die beiden Massenströme werden vom Computer erfasst und über die jeweilige Schneckendrehzahl als Stellgröße eingeregelt.

Bauartbestimmt können die beiden Dosierer jeweils etwa 8 - 12 kg der zu dosierenden Komponente in ihren Vorratsbehältern aufnehmen. Dies hat zur Folge, dass die kontinuierliche Dosierung in bestimmten Zeitabschnitten heruntergeregelt oder gar unterbrochen werden muss, um die Vorratsbehälter nachzufüllen. Während des Nachfüllens kommt es üblicherweise zu Erschütterungen und in jedem Fall zum Aussetzen des gravimetrisch geregelten Massenstromes. Von Seiten der Dosiererregelung gibt es die Möglichkeit, während dieser Phase in verschiedene Nachfüllprogramme umzuschalten, wobei z.B. eine durchschnittliche Schneckendrehzahl während der Nachfüllzeit eingehalten wird. Da im vorliegenden Fall die Materialien per Hand und nicht automatisiert in die Vorratsbehälter eingebracht werden mussten, sind die Nachfüllzeiten nicht genau festlegbar. In der Praxis hat sich für die Nachfüllphase ein Herunterregeln des Dosiermassenstromes und des Extrusionsprozesses bewährt, wobei das während des Nachfüllens produzierte Compoundmaterial aufgefangen und als Ausschuss entsorgt wird.

Der Dosierer für das Bindermaterial bringt das Kunststoffgranulat über ein Fallrohr direkt auf die Arbeitsschnecken des Extruders in seiner ersten Temperierzone (Zone 0) ein. Im Gegensatz dazu fördert der Füllstoffdosierer das Material nicht direkt in den Doppelschneckenextruder sondern zunächst in einen Seitendosierer der Firma *K-Tron Typ K-MV-KT20*, der an die Zone 3 des Doppelschneckenextruders angeflanscht ist. Dieser verdichtet über weitere Förderschnecken den pulvrigen Füllstoff, bevor er in den Extruder eingetragen wird. Mit dieser Vorgehensweise können das Einzugsverhalten und die Stabilität des Extrusionsprozesses besser kontrolliert und im Falle von Füllstoffen niedriger Schüttdichte auch ein höherer Materialdurchsatz erreicht werden.

Mit Hilfe der Kontrollsoftware *KTron PC-Tools Version 1.0* können die Dosierdaten sekundengenau aufgezeichnet werden. Die dabei gespeicherten ASCII-Dateien werden für die Auswertung und die Qualitätssicherung des Compoundierprozesses herangezogen.

4.5 Extrusionsprozess

Zur Herstellung von hochgefüllten Kunststoff-Compounds eignen sich, besonders im industriellen Maßstab, kontinuierliche Extrusionsprozesse. Extruder bestehen aus einer oder mehreren Gewindeschnecken mit mehreren unterschiedlich temperierbaren Zonen, in denen der Kunststoff zunächst aufgeschmolzen und anschließend der Feststoffanteil in die Kunststoffschmelze eingearbeitet bzw. dispergiert wird. Dazu besitzt die Arbeitsschnecke neben

den reinen gewindeartigen Förderzonen auch Knet- und Aufstaubereiche, in denen eine gleichmäßige Durchmischung des Feststoffs in der Kunststoffschmelze sichergestellt ist.

In diesem Kapitel soll die Verarbeitung des graphitbasierten Füllstoffes und des thermoplastischen Kunststoffes zu hochgefüllten Graphit-Compounds mit einem Füllgrad von über 80 % beschrieben werden.

4.5.1 Doppelschneckenextruder

Zur Verarbeitung des Füllstoff- und Bindermaterials zu Graphit-Compound kommt ein Doppelschneckenextruder der Firma *Thermo Electron Typ Rheomex 25/36p* zum Einsatz, der über eine eigene Bedienungssoftware mit der Bezeichnung *PolyLab Monitor V.3.1* geregelt wird. Gleichzeitig können mit diesem Programm alle Prozessdaten des Extruders im Sekundentakt aufgezeichnet und zur späteren Auswertung herangezogen werden. Der Doppelschneckenextruder weist folgende Kennwerte auf:

- Schneckendurchmesser: 25 mm
- L/D-Verhältnis: 36 \Rightarrow 900 mm Arbeitsweg
(Verhältnis der Arbeitsweglänge der Schnecken zum Schneckendurchmesser)
- Antriebsleistung: 7,5 kW
- Maximales Drehmoment: 300 Nm
- Drehzahlbereich: 0 - 400 1/min
- Engkämmende, gleichlaufende Schnecken
- Enthalpiekühlung
- Sieben unterschiedlich temperierbare Zonen

Die Verwendung eines engkämmenden, gleichlaufenden Doppelschneckenextruders für hochgefüllte Kunststoff-Compounds ist zweckmäßig, da sich durch den Gleichlauf der Schnecken diese gegenseitig reinigen. Materialaufstauungen oder Agglomerate werden dadurch kontinuierlich aufgebrochen und so ein homogener Materialfluss sichergestellt:

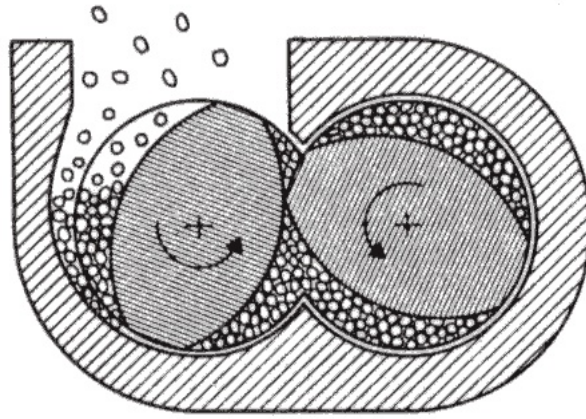


Abbildung 4.3: Querschnitt durch einen zweigängigen Doppelschneckenextruder im Bereich des Feststoffeinzuges [Hensen-1]

Die Arbeitsschnecken des Extruders sind segmentiert und können den Material- und Prozessanforderungen angepasst werden. Neben reinen Förderzonen mit unterschiedlichen Steigungen und damit unterschiedlichen Materialflussgeschwindigkeiten und Drücken werden zwei Knetzonen verwendet. Eine erste Knetzone schließt sich direkt an die Einlasszone des Kunststoffes an, um diesen homogen aufzuschmelzen. In der darauf folgenden Zone wird der Füllstoff dem aufgeschmolzenen Kunststoff zugegeben und dieses Gemisch in der anschließenden zweiten Knetzone mit nachgeschalteter Aufstaustufe zu einer homogenen Compoundschmelze verarbeitet. Dieser schließt sich eine Entgasungszone und schlussendlich eine Förder- und Druckaufbaustufe vor der Extruderaustrittsdüse an.

Die nachfolgende Abbildung zeigt den Aufbau des Doppelschneckenextruders:



Abbildung 4.4: Doppelschneckenextruder mit Dosieranlage

Es ist zu erkennen, dass die beiden gravimetrischen Dosierer auf einem Rack oberhalb des Extruders angeordnet sind. Der im Vordergrund stehende Füllstoff-Dosierer fördert in den darunter liegenden Seiteneinzug-Förderer. Am Extruderkopf ist eine selbst entwickelte Düse angebracht, die das Compound-Granulat in einen Auffangbehälter fallen lässt.

4.5.2 Granulierung

Klassische Granulierverfahren als Folgeprozess nach der Extrusion, mit Strangkühlung und einer Schneidgranulierung, sind für die Herstellung von Granulaten aus hochgefüllten Graphit-Compounds nicht notwendig und sogar ungeeignet. Zu Beginn der Arbeiten wurden in diesem Zusammenhang Erfahrungen mit einem an den Extruderaustritt angeflanschten Heißabschlagsystem gesammelt, die darin mündeten, eine Eigenkonstruktion als Extruderdüse mit einfachem Prallkegel zu verwenden. Durch den hohen Feststoffanteil treten aus der Extruderdüse keine Schmelzestränge, sondern leicht brüchige und schnell erstarrende Compoundstränge aus, die an einem im Abstand einstellbaren Prallkegel abbrechen. Auf diese Weise kann das Compound einfach und reproduzierbar zu geeignetem Granulat fast konstanter Länge verarbeitet werden. Durch das sehr schnell erstarrende Compound-Material kommt es im Auffangbehälter nicht zu Agglomeraten des Compound-Granulats.

Die folgende Abbildung 4.5 zeigt die selbst entwickelte Extruderdüse am Extruderkopf:



Abbildung 4.5: Selbst entwickelte Extruderdüse mit sechs konzentrischen Austrittsdüsen und konischem Prallkegel

Die Düse und das Düsenvolumen wurden so klein und kompakt gehalten, dass sie keine eigene Temperierung benötigen und durch die letzte Extruderzone beheizt werden können. Zudem wurden mehrere Düseneinsätze mit verschiedenen Düsenquerschnitten gefertigt, um wechselnden Forderungen der zu verarbeitenden Compounds gerecht zu werden.

Diese Düsenkonstruktion und die Granulierung durch simples Abbrechen an einem Prallkegel haben sich in der Praxis bewährt. Das reproduzierbar herzustellende Compound-Granulat kann problemlos an die Spritzgießmaschine übergeben, von dieser durch die Aggregatschnecke eingezogen und wiederum aufgeschmolzen werden.

4.6 Dosier- und Prozessdaten

Wie zuvor beschrieben werden alle Prozessdaten des Doppelschneckenextruders und die Dosierleistungen der beiden gravimetrischen Dosieranlagen aufgezeichnet. Anhand dieser Daten können die Qualität des Compoundierprozesses und damit die Güte des hergestellten Compounds sichergestellt werden. Von Seiten des Extruders sind die Schneckendrehzahl und Schneckenkonfiguration, die Temperierung der einzelnen Extruderzonen sowie die gewählte Extruderdüse (es stehen verschiedene Düsenquerschnitte zur Verfügung) wichtige Eingabeparameter, anhand derer der Extrusionsprozess geregelt und optimiert werden kann. Daraus ergeben sich die zu überwachenden Prozesskennwerte wie Schneckendrehmoment, Materialdruck und Massetemperatur vor der Düse. Diese Kennwerte des Extruders sind in Relation zum zugeführten Massenstrom der Dosieranlagen zu setzen, um den Extrusionsprozess zu überwachen und seine gleich bleibende Qualität sicherzustellen.

Das nachfolgende Diagramm zeigt die Extruderkennwerte für ein Standardcompound mit 82 % Füllstoffanteil und 5 % Ruß im Füllstoff, bei einem Massendurchsatz von 10 kg/h:

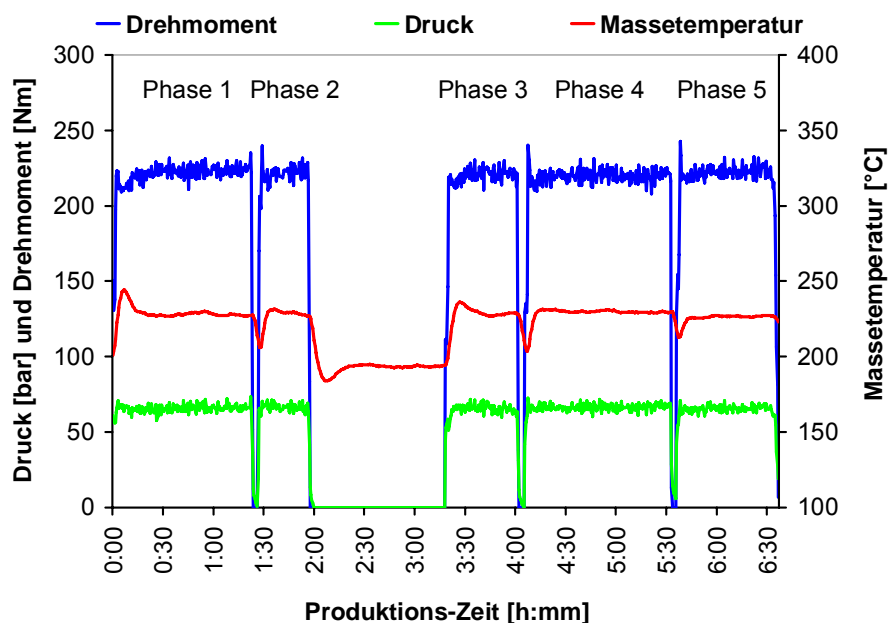


Diagramm 4.1: Extruderkennwerte: Schneckendrehmoment, Massetemperatur und –druck vor der Düse über der Produktionszeit, bei einem Massendurchsatz von 10 kg/h; Produktionsdatum: 27.09.2006

Zu erkennen sind die einzelnen Produktionsphasen und die Nachfüllphasen, in denen der Prozess heruntergeregelt wurde. Nach dem Beschicken der Vorratsbehälter werden die Prozesskennwerte wieder erreicht. Diese schwanken in einem engen Rahmen um ihren jeweiligen Durchschnittswert, der typisch für das zu verarbeitende Compound bei den eingestellten Prozessparametern und vorgegebenem Massenstrom ist. Dabei führen deutlichere Abweichungen der Prozesskennwerte zu Prozessfehlern und Qualitätsmängeln.

Neben den Extruderkenwerten spielt die Dosierleistung der beiden gravimetrischen Dosieranlagen eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung und Beurteilung der Qualität des Compoundierprozesses. Der wichtigste einzuhaltende Parameter ist der Füllstoffanteil im Compound. Dieser sollte vom Vorgabewert in einem nur sehr eingeschränkten Rahmen abweichen.

Die Dosierdaten (Massenströme des Polymer- und Füllstoff-Dosierers) werden alle fünf Sekunden aufgezeichnet. Aus ihnen können der Gesamtmassenstrom und der Füllstoffanteil im Compound berechnet werden. Da der Extrusionsprozess zeitverzögert auf Änderungen der Eingabeparameter reagiert, kann der berechnete Füllstoffanteil über einen längeren Zeitraum gemittelt werden. In der Praxis hat sich ein Zeitintervall von zwei Minuten zur Mittelwertbildung des Füllstoffanteils bewährt. Dadurch wird die Schwankungsbreite deutlich geglättet und eine aussagekräftigere Beurteilung der Dosierleistung möglich. Das folgende Diagramm zeigt einen Ausschnitt der Dosierleistung des in Diagramm 4.1 dargestellten Compoundierprozesses mit einem Massendurchsatz von 10 kg/h:

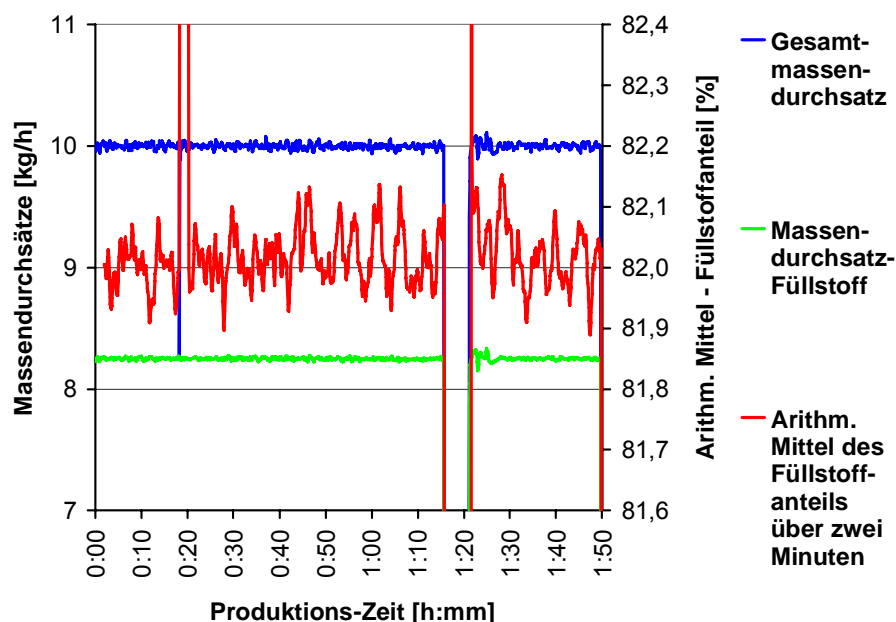


Diagramm 4.2: Dosierleistung: Gesamt- und Füllstoffmassendurchsatz über der Produktionszeit sowie das arithmetische Mittel des Füllstoffanteils (Sollwert: 82 %) über zwei Minuten

Es ist zu erkennen, dass die Dosierleistung der beiden gravimetrischen Dosierer sehr genau aufeinander abgestimmt ist. Nach dem Beschicken des Füllstoff-Vorratsbehälters (nach 1,25 Stunden) kann der Prozess schnell unter den vorangegangenen Bedingungen fortgeführt werden. Die beiden Dosieranlagen ermöglichen dabei eine hohe Dosiergenauigkeit. Der über zwei Minuten gemittelte Füllstoffanteil schwankt um den Vorgabewert in einem Bereich von lediglich $\pm 0,1 \%$. Unter solchen Bedingungen ist ein stabiler und reproduzierbarer Compoundierprozess möglich und erlaubt die Herstellung von 60 - 80 kg Compoundmaterial innerhalb einer Tagesschicht.

5 Entwurf und Konstruktion spritzgießbarer Bipolarplatten

Neben der Material- und Spritzgießprozess-Entwicklung bestand auch die Notwendigkeit, ein geeignetes Bipolarplatten-Design zu entwerfen und per CAD die Konstruktion festzulegen. Mit den zuvor gemachten Erfahrungen von gefrästen Bipolarplatten wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Bipolarplatten-Konzepte entwickelt. Als Entwicklungsgrundlage der Bipolarplatten wurde eine aktive Fläche im Bereich von etwa 50 cm² festgelegt. Die daraus aufzubauenden Brennstoffzellen sollten mit möglichst geringem Peripherie-Aufwand betrieben werden können, um ihren Einsatz in portablen oder kleinen mobilen Systemen mit einem Leistungsbereich von 100 - 500 Watt zu ermöglichen. Dazu zählen ein möglichst druckloser Betrieb (der maximale Druck im Anoden- und Kathoden-Raum ist lediglich vom Druckverlust über der Brennstoffzelle beim benötigten Volumenstrom abhängig) und ein einfacher aber robuster Stackaufbau. Das zu entwickelnde Flowfield sollte dabei die aktive Fläche möglichst optimal ausnutzen, indem es eine sinnvolle Anordnung und Verteilung der Gaskanäle sowie der Kontaktierungsstege bietet. Gleichzeitig sollte es den Anforderungen nach einem möglichst geringen Druckverlust der Reaktionsgase über der aktiven Fläche und einem leichten Austrag des Reaktionswassers aus den Kanalstrukturen gerecht werden.

Um diesen verschiedenen und teilweise gegensätzlichen Anforderungen nachzukommen, wurde ein Mäander-Flowfield (oder auch Serpentina-Flowfield genannt) gewählt. Dabei führen mehrere Kanäle parallel zueinander abwechselnd von Seite zu Seite laufend über die aktive Fläche. Die Nachteile eines solchen Flowfields liegen in der hohen Anzahl von Biegungs- oder Wendestellen, die zu einer Erhöhung des Druckverlustes bei vorgegebenem Volumenstrom führen. Gleichzeitig kann sich das Produktwasser an den Wendestellen zu Tropfen akkumulieren, die infolgedessen ebenfalls zu höheren Druckverlusten zwischen Ein- und Austritt führen [Wilkinson]. Die Vorteile eines Mäander-Flowfields liegen in der sehr effektiven Ausnutzung der aktiven Fläche, da alle Bereiche - auch die Randbereiche und Ecken - mit Reaktionsgasen versorgt werden. Die Umlenkungs- und Wendestellen führen aber gleichzeitig auch zu einer verstärkten Verwirbelung des Reaktionsgases, was sich auf der Kathodenseite mit dem Luftsauerstoff und eventuell auf der Anodenseite mit dem Wasserstoff innerhalb eines Reformatgasgemisches positiv bemerkbar macht, da es zu einer effektiveren Ausnutzung der Gase kommt.

Aufgrund der relativ kleinen aktiven Fläche von ca. 50 cm² ist das Verhältnis zwischen Kanalquerschnitt und Kanallänge weniger entscheidend als bei großen Flowfields mit mehr als 100 cm² aktiver Fläche. Vor diesem Hintergrund wurde für die weitere Entwicklung einem Mäander-Flowfield der Vorzug gegeben.

5.1 Konzept 1 - Einteilige Bipolarplatte

Basierend auf den Erfahrungen mit den in Kapitel 3.1 entwickelten Compounds wurden diese zunächst zu unstrukturierten Compoundplatten im Heißpressverfahren verarbeitet und im Anschluss per CNC-Fräsung mit beidseitigen Flowfield-Nutstrukturen versehen. Die Konstruktion dieser gefrästen Platten basierte auf einer einteiligen Bipolarplatte mit beidseitigen, mäanderförmigen Gaskanälen, die auf der Anoden- und Kathodenseite identisch ausgeführt sind. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen eine Konstruktionsansicht und ein 3D-Modell das Gasein-/auslassbereiches dieser Bipolarplatte:

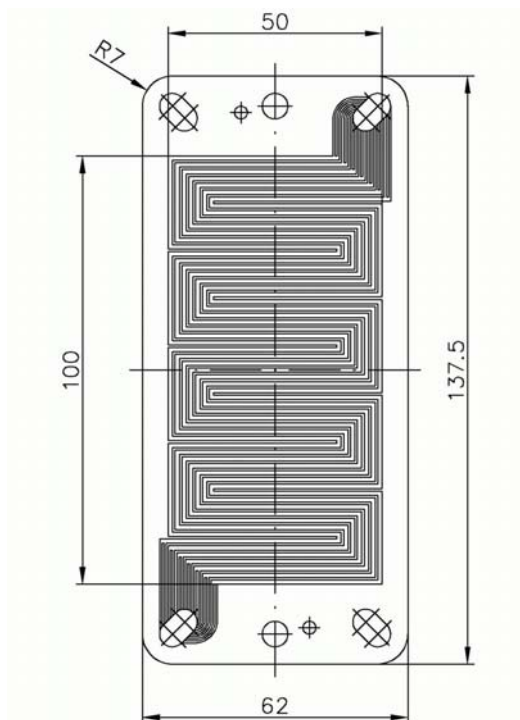


Abbildung 5.1: Hauptansicht der Zeichnung mit Hauptmaßen der gefrästen Bipolarplatte



Abbildung 5.2: 3D-Modell der gefrästen, einteiligen Bipolarplatte im Gasein-/auslassbereich

Auf der Zeichnung in Abbildung 5.1 ist deutlich die Mäander-Flowfield-Struktur mit sieben parallelen Nuten zu erkennen. Das Flowfield erstreckt sich über eine Fläche von 50 cm^2 bei einer Gesamtplattenfläche von $83,8 \text{ cm}^2$. Die Flowfield-Nuten sind 1 mm breit und $0,5 \text{ mm}$ tief, wobei das Nut-/Stegbreiten-Verhältnis $2 / 1$ beträgt. Die äußere Kantenrundung (R7) soll Kantenabbrüche vermeiden. Die je zwei halbkreisförmigen Einbuchtungen an den Plattenstirnseiten dienen der Aufnahme von Verspannungsbolzen. Die beiden zentrisch liegenden Bohrungen wurden nicht benutzt und dienten als Reservebohrungen für spätere Funktionen, wie z. B. als Medienführungsbohrung einer Wasserkühlung. Die kleineren, außermittig liegenden Bohrungen sind punktsymmetrisch über die Plattenmitte angeordnet und dienen als Fixierungsbohrungen, die die Bipolarplatten über Positionierungsbolzen im Stack zueinander ausrichten.

Die vier Gasführungslöcher in den Plattenecken sind langlochförmig, um eine möglichst lange Berandungslinie für den Anschluss der insgesamt 14 schmalen Nuten im Gasein-/auslassbereich zu bilden. Zudem wurden die Langlöcher in einem Winkel von 45° zur Platte gesetzt, was die Anschlussmöglichkeiten der schmalen Nuten verbessert, zudem aber auch die Plattenstabilität im Randbereich unterstützt. Schon bei der Entwicklung dieses Plattenkonzeptes wurde an die Möglichkeit einer spritzgießtechnischen Herstellung gedacht. Vor diesem Hintergrund war die Form, Position und Ausrichtung der Langlöcher sehr wichtig, da diese von der Schmelze umströmt werden müssen. Durch diese Anordnung sollten die Langlöcher der Schmelzeströmung möglichst wenig Strömungswiderstand bieten und für eine gute Umspritzung sorgen.

Die Abbildung 5.2 zeigt den Gasein-/auslassbereich, der die Reaktionsgase von den Gasführungen in das Flowfield leiten soll. Bei einer nur einteiligen Bipolarplatte ist dieser Bereich der am kritischsten zu bewertende, da hier zum einen das jeweilige Reaktionsgas in das Flowfield geleitet werden muss, zum anderen aber auch ein Übertritt von Gasen über die Membran in den jeweils anderen Reaktionsraum zu vermeiden ist. Dieses Problem der Abdichtung über eine strukturierte Oberfläche sollte durch die vielen schmalen Nuten mit nur 0,5 mm Nut- und Stegbreite ermöglicht werden. Diese Idee sah vor, dass die bis dahin verwendeten Dichtungen aus Teflon sich nicht vollständig in die schmalen Nuten eindrücken und so die Reaktionsgase unter den Dichtungen hindurch in das Flowfield gelangen können. Die Plattendicke ist bei dieser Konstruktion unerheblich, was auch der späteren Verarbeitung zugute kommen sollte. Zu diesem Zeitpunkt war noch nicht abzuschätzen, in welcher Dicke die Platten im Spritzgießverfahren herstellbar sind.

Diese Fräskonstruktion bildete die Grundlage für das erste Spritzgieß-Bipolarplatten-Konzept. Jedoch wurden einige Veränderungen vorgenommen, um den Anforderungen eines Spritzgießprozesses gerecht zu werden. Die wesentlichste Änderung stellt hierbei die Reduktion von sieben auf sechs parallele Nuten im Mäander-Flowfield dar. Zudem wurde das Nut-/Stegbreiten-Verhältnis auf 1,25 / 1 reduziert, was Stege mit einer Breite von 0,8 mm zur Folge hatte. Ebenso wurden die schmalen Nuten im Gasein-/auslassbereich angepasst. Nur noch zwölf Nuten mit einer Breite von 0,5 mm wurden durch Stege mit einer Breite von 0,7 mm voneinander getrennt. Die Kanaltiefen von 0,5 mm konnten beibehalten werden. Des Weiteren wurden alle Kanten im Flowfield abgerundet und deutliche Entformungsschrägen von 10° in den Nutstrukturen vorgesehen. Diese Änderungen dienen einer besseren Formfüllung im Spritzgießprozess sowie einer deutlich besseren Entformbarkeit der Platte aus dem Werkzeug. Daneben wurde die Position der Gasführungs-Langlöcher leicht verändert und die zuvor bestehenden halbkreisförmigen Einbuchtungen an den Stirnseiten entfernt.

Um diese Änderungen zu verdeutlichen, zeigt die nachfolgende Abbildung 5.3 eine Konstruktionsansicht mit zwei Schnittdarstellungen der Spritzgieß-Bipolarplatte:

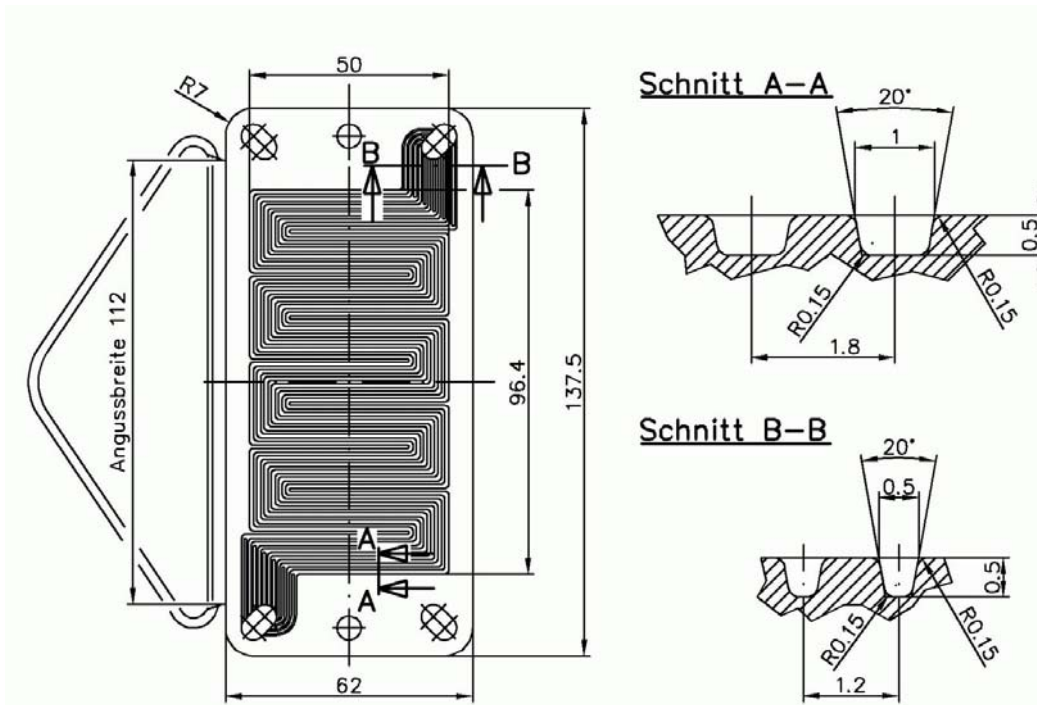


Abbildung 5.3: Konstruktions-Hauptansicht der Spritzgieß-Bipolarplatte mit Anguss nach Konzept 1. Die Querschnitte (A-A ; B-B) durch das Flowfield sind zwanzigfach vergrößert

In der Hauptansicht sind das deutlich abgerundete Flowfield und in den Querschnitten die Entformungsschrägen sowie die Kantenrundungen zu erkennen. Werkzeugseitig sollte die Plattendicke variabel sein und sich zwischen 2,5 bis 4 mm in 0,5 mm Schritten einstellen lassen. Auf Basis dieser Konstruktion wurde das erste Spritzgießwerkzeug angefertigt und es zeigte sich, dass die Abrundungen und Formschrägen den entscheidenden Beitrag zur Spritzgießbarkeit und Entformbarkeit der Platten darstellten. Die Platten konnten mit hochgefüllten Graphit-Compounds im Spritzgießprozess verarbeitet werden und sind somit reproduzierbar in großen Mengen herstellbar. Nach weiteren Vorversuchen wurde auch die Plattendicke sukzessive von 4 auf 2,5 mm reduziert. Wenngleich der notwendige Massedruck mit abnehmender Plattendicke deutlich zunahm, konnten auch 2,5 mm und später sogar 2,0 mm dünne Bipolarplatten spritzgegossen und erfolgreich aus dem Werkzeug entformt werden. Aus spritzgießtechnischer Sicht ist dieses erste Bipolarplatten-Konzept als zielführend in der Verarbeitbarkeit zu bezeichnen.

Die Konstruktion zeigte jedoch im Stackbetrieb einige Schwächen, wobei der Gasein-/auslassbereich den kritischsten Schwachpunkt darstellt. Die Idee der Abdichtung über schmale Nuten funktionierte nur bedingt, da das Teflon-Dichtungsmaterial zum Kriechen neigt und nach einer gewissen Zeit die schmalen Einlass-Nuten nahezu vollständig verschließt, was einen extrem hohen Druckverlust der Reaktionsgase über die Ein- und Auslassbereiche zur Folge hatte. Mit angepassten Dichtungen zeigte sich jedoch, dass das

Flowfield zwar einen für Mäander-Flowfields typisch höheren Druckverlust aufweist, ansonsten aber einen stabilen Brennstoffzellen-Betrieb ermöglicht.

Der nächste Schwachpunkt lag in der nicht vorhandenen internen Kühlung der Zelle. Die Konstruktion war darauf ausgelegt, extern über die langen Flanken der Zelle die Wärme per Lüfter abzuführen. Es kam jedoch schon nach kurzer Betriebszeit zu einer Überhitzung der Zelle, worauf diese abgeschaltet oder die Zelleistung deutlich reduziert werden musste.

Die Erkenntnisse aus dieser Bipolarplatten-Konstruktion dienten als Basis für eine neue Zellentwicklung.

5.2 Konzept 2 - Zweiteilige Bipolarplatte

Die nächste Bipolarplatten-Generation sollte die positiven Eigenschaften des ersten Konzeptes beibehalten und möglichst alle Schwachpunkte konstruktiv beseitigen. Daneben galt es, die gute Spritzgieß- und Entformbarkeit während der Entwurfs- und Konstruktionsphase zu beachten und mindestens zu halten oder wenn möglich, noch zu verbessern. Die wichtigste Änderung zum ersten Konzept besteht in der Integration einer Luftkühlung in ein zweiteiliges Bipolarplattenkonzept. Die Luftkühlung stellt dabei eine einfache Methode zur Kühlung einer Brennstoffzelle dar, da Kühlluft keine eigene Abdichtung benötigt. Das Design wurde dabei so ausgelegt, dass mittels eines simplen Lüfters eine ausreichende Kühlleistung der Brennstoffzelle zu gewährleisten ist.

5.2.1 Konzeptionelle Festlegungen

Vor der eigentlichen Auslegung des Bipolarplatten-Designs wurden einige grundsätzliche Festlegungen getroffen, die sich auf die Änderungen zum Konzept 1 beziehen:

- die Bipolarplatte besteht aus zwei identischen Bipolarplatten-Hälften (diese werden als Bipolar-Halbplatten bezeichnet)
- an der Außengeometrie gibt es keine Änderungen zum Konzept 1
- die Position und Form der Gasführungs-Langlöcher wird nicht verändert
- die Größe und Position des Flowfields sowie die Nut- und Stegbreiten bleiben unverändert, damit Platten nach Konzept 1 gleichzeitig mit den Platten des neuen Konzeptes 2 verwendet werden können
- die Strukturen der Bipolar-Halbplatten sollen punktsymmetrisch sein
- zwischen den Bipolar-Halbplatten soll eine Luftkühlung implementiert werden
- die Plattendicke soll im Spritzgießwerkzeug nicht variierbar sein

Mit Hilfe dieser Festlegungen wurde ein konzeptioneller Rahmen gesetzt, an den sich der Entwurf und die spätere Konstruktion zu halten hatte, der aber noch einen umfangreichen Spielraum für neue konstruktive Optimierungsansätze ließ.

5.2.2 Entwurfdetails

Die Veränderungen des neuen Bipolarplatten-Konzeptes werden grundsätzlich durch die Verwendung von zwei identischen Halbplatten geprägt. Es ist demnach nicht eine Bipolarplatte, sondern eine für die Kathoden- wie Anodenseite gleichermaßen zu verwendende Halbplatte zu entwickeln. Die entwurfstechnischen Änderungen werden in der nachfolgenden Auflistung dargestellt:

- Die Überarbeitung des Gasein-/auslassbereiches stellt den wichtigsten Optimierungsschritt dar. Durch die zweiteilige Auslegung der Bipolarplatte kann der Eduktgasstrom aus den durchgängigen Gasführungs-Longlöchern zwischen die beiden Halbplatten geleitet werden, um durch einen schmalen Einlass-Schlitz in das Flowfield zu gelangen. Damit ist auf Seiten der aktiven Fläche eine rundumlaufende Abdichtung der Gasführungs-Longlöcher und des Flowfields möglich.
- Um die Gasein-/auslassbereiche im Zwischenraum der beiden Halbplatten werden O-Ringnuten vorgesehen. Jede Halbplatte enthält dabei zwei punktsymmetrisch zueinander liegende O-Ringnuten, die jeweils ein Gasführungs-Longloch und den benachbarten Gasein-/auslassschlitz einfassen.
- Die Nuten für die Luftkühlschlitze werden als Halbnuten ausgeführt und verteilen sich bis zu den begrenzenden O-Ringnuten über die Platten-Innenoberfläche. Die Nutbreite wird auf 3 mm und die Stegbreite auf 2 mm festgelegt. Als mögliche Tiefe einer Halbnut wurden nach Vorausberechnungen mit CFD-Methoden 0,9 mm angenommen. Die Steg-Enden werden elliptisch verrundet, um der durchströmenden Kühlluft einen möglichst geringen Strömungswiderstand zu bieten. Aufgrund der Luftkühlung ist keine Abdichtung um das Kühlmedium notwendig.
- Die kleinen, außermittig liegenden Positionsbohrungen werden entfernt.
- Die größeren, mittig liegenden Reservebohrungen werden beibehalten und übernehmen die Aufgabe als Positionierungsbohrung. Weiterhin sollen sie als Option für die Integration einer Wasserkühlung dienen. Der ehemalige Durchmesser von 6 mm wird jedoch auf 8,1 mm vergrößert. Dadurch soll es möglich sein, Fixierungsbolzen von 8 mm Durchmesser mit einer Spielpassung durch diese Bohrung zu führen.
- Die Tiefe der Flowfieldnuten wird von 0,5 mm auf 0,9 mm vergrößert, um durch die Querschnittsvergrößerung den Druckverlust, besonders auf der Kathodenseite, zu verringern.

- In den Flowfieldnuten werden weiterhin Entformungsschrägen von 10° und die bewährten Kantenverrundungen im Nutgrund sowie an den Stegoberkanten vorgesehen.
- Die Dicke einer Bipolar-Halbplatte mit beidseitigen Nutstrukturen von 0,9 mm Tiefe wird auf 2,8 mm festgelegt. Durch die Spritzgieß-Erfahrungen mit den Platten nach Konzept 1 wird eine Restwandstärke zwischen den Nutstrukturen von 1 mm als ausreichend für das Durchspritzen mit Graphit-Compound erachtet.
- An den Stirnseiten der Halbplatte werden je zwei halbschalenförmige Bohrungshälften angebracht, die in einer Bipolarplatte die Anschlussbohrungen für die Einzelzellspannungsüberwachung darstellen.

5.2.3 Konstruktionsdaten

Die Konstruktion der Bipolar-Halbplatte erfolgte mit Hilfe des 3D-CAD Programms Pro/Engineer, was dem eher dreidimensionalen Charakter einer Spritzgieß-Bipolarplatte zugute kommt. Die nachfolgenden Abbildungen stellen die Konstruktion der Bipolar-Halbplatten in 3D-Modellen dar:



Abbildung 5.4: 3D-Modell der Vor- und Rückseite einer Bipolar-Halbplatte nach Konzept 2

In Abbildung 5.4 sind die beiden Seiten der Bipolar-Halbplatte zu erkennen. Auf der Seite des Flowfields fallen die nun fehlenden Gasein-/auslassbereiche zum Konzept 1 auf. Stattdessen werden die Eduktgasströme durch schmale Gasein-/auslassschlitze in und aus

dem Flowfield geleitet. Somit sind das Flowfield sowie alle Mediendurchführungen von einem glatten Dichtungsrahmen umgeben.

Auf der Kühlseite der Halbplatte sind die Gasein-/auslassbereiche und die Luftkühlungsschlitze dargestellt. Um den Gaseinlässen einen möglichst großen Querschnitt zu verleihen, sind die Einlassvertiefungen beidseitig symmetrisch zur Mitte ausgeführt. Jede Halbplatte weist zwei O-Ringnuten auf, die punktsymmetrisch um den Gasein-/auslassbereich mit dem Gasdurchführungsschlitze angeordnet sind.

Zudem sind an den Stirnseiten auf der Kühlungsseite der Platte die zwei halbschalenförmigen Vertiefungen zu erkennen, die im zusammengebauten Zustand einer Bipolarplatte eine Bohrung für den Anschluss der Einzelzellspannungsüberwachung darstellen.

Die Strukturen beider Seiten der Bipolar-Halbplatte sind punktsymmetrisch. Dadurch ergeben sich zwei Möglichkeiten, die beiden Halbplatten einer Bipolarplatte zueinander zu fügen, was sich aufgrund der einseitigen Einspritzung als vorteilhaft erweisen wird.

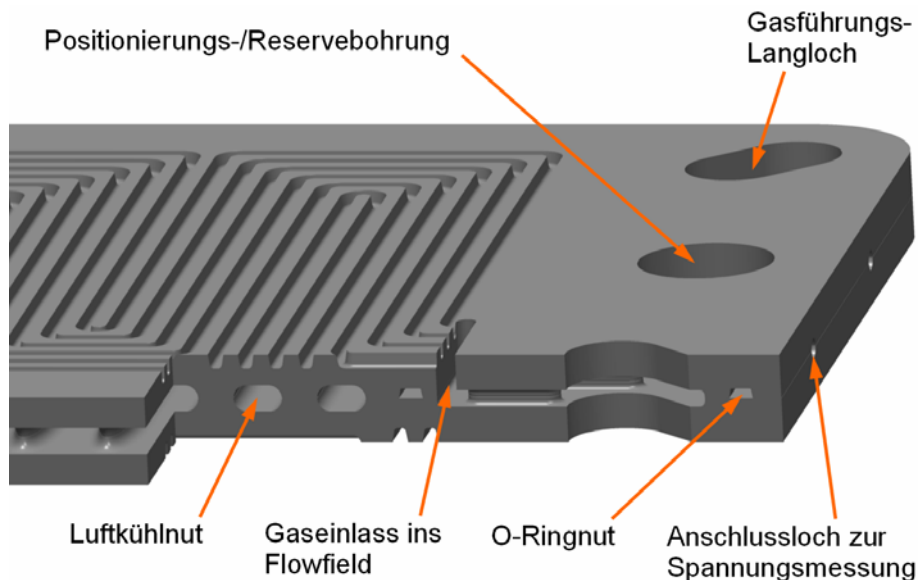


Abbildung 5.5: Aufgeschnittene Ansicht des 3D-Modells einer zweiteiligen Bipolarplatte nach Konzept 2

Die Abbildung 5.5 zeigt ein 3D-Modell einer zweiteiligen Bipolarplatte, die im Gasein-/auslassbereich aufgeschnitten wurde. In dieser Darstellung sind die äußeren sowie die inneren Strukturen und somit der dreidimensionale Aufbau einer Bipolarplatte zu erkennen. Durch die Verlegung des Gasein-/auslassbereiches in den Plattenzwischenraum kann dieser dort abgedichtet werden. Daneben ist die Abdichtung des Flowfields- und der Mediendurchführungen unabhängig davon auf der aktiven Plattenseite über einen breiten Dichtungsrahmen möglich.

Diese Ansicht zeigt auch deutlich die Größen- und Dickenverhältnisse der verschiedenen Nutstrukturen, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Restwandstärke der Platten von je 1 mm zwischen den Flowfield- und Kühlnuten gelenkt werden soll.

Besonders an den Kühlnutstegen fallen die ausgeprägten Kantenrundungen und die sehr scharf zulaufenden Enden der Stege auf. Diese Formgebung hat sich sehr positiv im Spritzgießprozess speziell bei der Entformung der Platten bewährt. Wie beim Spritzgießen allgemein üblich, wird eine Seite des Artikels nicht durch Auswerferstifte entformt, sondern muss sich beim Öffnen des Werkzeuges aus dem düsenseitigen Formnest (die Gegenseite wird als Auswerferseite bezeichnet) lösen können. Durch die nur wenig anhaftenden oder klemmenden Strukturen der Kühlluftseite konnte diese erfolgreich die Anforderungen der Düsenseite des Spritzgießwerkzeuges abdecken.

Die nachfolgende Abbildung 5.6 zeigt die Konstruktionszeichnung der Bipolar-Halbplatte nach Konzept 2 mit Hauptmaßen und Anguss:

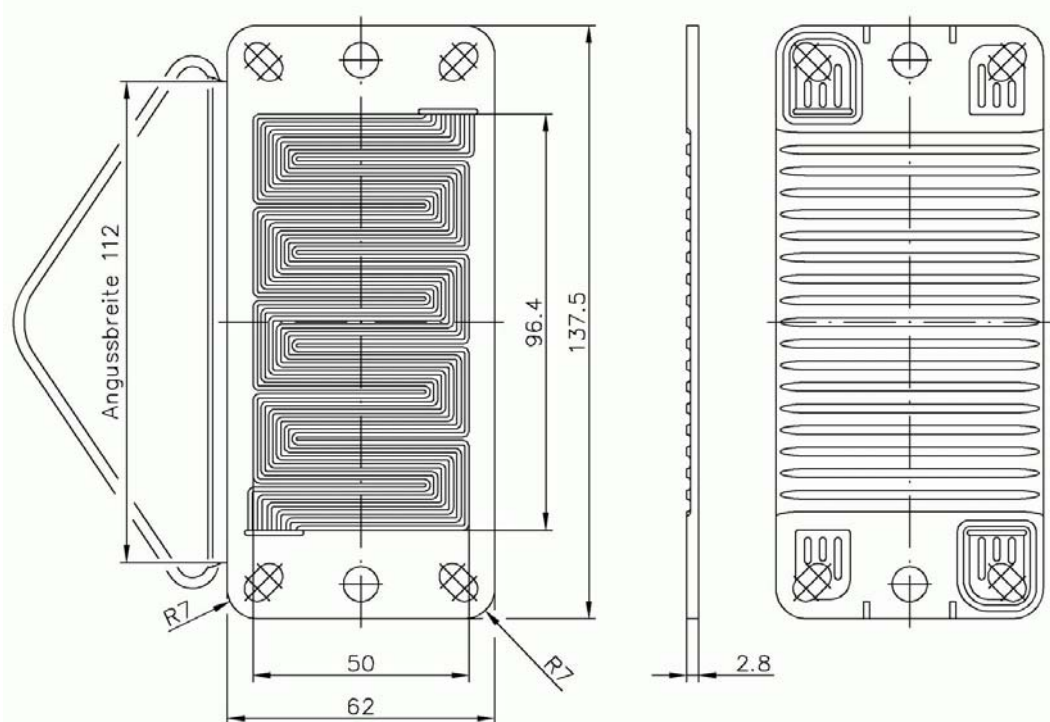


Abbildung 5.6: Konstruktionszeichnung mit Hauptmaßen der Bipolar-Halbplatte nach Konzept 2

Nach dieser Konstruktion wurden zwei neue Formeinsatzplatten für das bestehende Spritzgießwerkzeug in Auftrag gegeben und gebaut. Die Ausführung sah dabei keine Möglichkeit zur Variation der Plattendicke durch unterschiedliche Hinterlegeplatten vor, die sich auf die Restwandstärke zwischen den Nutstrukturen auswirken würde. Die vorgesehene Restwandstärke von 1 mm sollte ein fester Bestandteil der weiteren Entwicklungen sein und als Parameter unveränderbar bleiben. Die nachfolgende Material- und Spritzgießprozessentwicklung musste sich diesen Vorgaben stellen und daraufhin optimiert werden.

6 Spritzgießtechnische Herstellung von Bipolarplatten

Die spritzgießtechnische Herstellung von Bipolarplatten für Brennstoffzellenanwendungen stellt die Kernaufgabe dieser Arbeit dar. Mit den zuvor in Kapitel 3 gemachten Erfahrungen, die eine füllstoff- und füllgradabhängige Fließfähigkeit des Compounds in Aussicht stellen, soll die Verarbeitung von hochgefüllten Graphit-Compounds im Spritzgießverfahren aufgebaut werden.

Spritzgießen gehört zu den urformenden Fertigungsverfahren. Dabei wird eine Werkstoffschmelze unter Druck in einen Werkzeug- oder Formhohlraum, der so genannten Kavität, eingespritzt. Die Form der Kavität entspricht der gewünschten Artikelform mit eventuellen Zuschlägen, um Werkstoffschwindungen auszugleichen. Im üblicherweise temperierten Werkzeug erstarrt die Formschmelze und kann anschließend aus dem geöffneten Werkzeug entnommen werden. Mit Hilfe dieses seit langem etablierten Fertigungsverfahrens lassen sich Bauteile selbst mit komplexeren Formstrukturen, in großen Stückzahlen und hoher Reproduzierbarkeit herstellen.

Spritzgießfähige Materialien finden sich vor allem in dem weiten Feld der Kunststoffe und bei Metallen mit niedrigerem Schmelzpunkt, wie z.B. Aluminium, Magnesium und Zinn. Beim Spritzgießen von Kunststoff muss grundsätzlich zwischen der Verarbeitung von Thermoplasten und Duroplasten unterschieden werden. Thermoplaste sind bei Erreichen des Schmelztemperaturbereichs plastisch verformbar. Diese Eigenschaft ist reversibel und kann nahezu beliebig oft wiederholt werden, solange es nicht durch thermische Zersetzung und/oder mechanischer Scherung zu einem Molekülkettenabbau des Materials kommt. Duroplaste können nach einmaligem Aushärten nicht wieder aufgeschmolzen werden. Die Spritzgießverfahren von Thermoplasten und Duroplasten unterscheiden sich dabei grundlegend. Während bei Thermoplasten die über die Schmelztemperatur erhitzte Formmasse in ein deutlich kühler temperiertes Werkzeug eingespritzt wird und dort aufgrund der geringeren Temperatur aushärtet, wird die noch fließfähige Duroplastmasse bei geringeren Temperaturen in ein heißer temperiertes Werkzeug eingespritzt, wo sie aufgrund der thermischen Einwirkung dreidimensional vernetzt und damit aushärtet. Der Duroplast-Artikel wird im heißen Zustand aus dem Spritzgieß-Werkzeug entformt, während der thermoplastische Artikel im Werkzeug abkühlt und erst bei deutlich geringeren Temperaturen, unterhalb der Erstarrungstemperatur des Werkstoffs, entformt werden kann. Wie schon zuvor erwähnt, beschäftigt sich diese Arbeit ausschließlich mit thermoplastisch gebundenen Compounds, weshalb die Erwähnung der duroplastischen Kunststoffe nur der Vollständigkeit halber geschieht.

Um die Eigenschaften der Kunststoffartikel maßgeblich zu beeinflussen, werden häufig Additive verwendet, die im Kunststoff eingebunden werden (siehe Kapitel 4.2.3). Diese Additive können die Fließfähigkeit, die Warmformbeständigkeit, die UV-Stabilität, die Entformbarkeit aus dem Werkzeug und viele weitere Eigenschaften in die gewünschte Richtung verändern.

Neben dem reinen Kunststoff-Spritzgießen hat sich auch das Spritzgießen von Feststoffpartikelpulvern etabliert. Dabei werden Feststoffpulver wie z.B. Keramik- oder Metallpulver in einer Polymermatrix eingebunden und somit spritzgießfähig eingestellt. Dieses "Feststoffcompound" wird im Spritzgießverfahren verarbeitet, wobei ein Compound-Rohling, auch "Grünling" genannt, entsteht. Dieser wird in einem anschließenden Depolymerisationsverfahren vom Polymer befreit und anschließend je nach Feststoff in weiteren thermischen Verarbeitungsverfahren (z.B. einem Sinterverfahren bei Metallen) zum fertigen Werkstück weiterverarbeitet. Dieses Verarbeitungsverfahren soll hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden, da es Ähnlichkeiten mit dem hier zu beschreibenden Verfahren des Spritzgießens von hochgefüllten Graphit-Compounds aufweist. Die Ähnlichkeiten liegen im sehr hohen Feststoffpartikel-Anteil des zu verarbeitenden Compounds und der daraus resultierenden hohen Verarbeitungsanforderungen an die Spritzgießtechnik. Zu unterscheiden ist aber, dass Keramik- oder Metallpulver eine deutlich andere Form und Struktur (Morphologie), innere Beschaffenheit (Kristallgitter) sowie Schüttgewichte aufweisen als Graphite und sich deshalb im Compoundierungs- wie auch im Spritzgießprozess anders verhalten. Ein direkter Vergleich der Verarbeitbarkeit dieser hochgefüllten Compounds ist dadurch nur begrenzt möglich.

6.1 Die Spritzgießmaschine

Das sicherlich wichtigste technische Aggregat, welches im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kam, ist die Spritzgießmaschine selbst, wobei zu erwähnen ist, dass nicht nur mit einer, sondern mit zwei verschiedenen Spritzgießmaschinen Erfahrungen in der Verarbeitung hochgefüllten Graphit-Compounds gesammelt werden konnten.

Zu Beginn der Arbeiten stand eine hydraulische Spritzgießmaschine der Firma *ARBURG* (Typ *Allrounder 420C 1300 675*) zur Verfügung:



Abbildung 6.1: Spritzgießmaschine der Firma *ARBURG*

Diese Maschine wies als wichtigste Maschinenkennwerte eine Schließkraft von 130 t und einen maximalen Massedruck von 2500 bar auf. Mit Hilfe dieser Maschine wurden die ersten einteiligen Bipolarplatten mit Dimensionen von 137,5 x 62 mm², einer Dicke von 3 mm und beidseitigen Flowfieldstrukturen mit einer Tiefe von 0,5 mm hergestellt. Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurde die Dicke der Bipolarplatten, ermöglicht durch die spezielle Auslegung des Spritzgießwerkzeuges, zwischen 2,5 und 4 mm variiert. Daneben konnten durch Einsatz verschiedener Formeinsatzplatten in das Spritzgießwerkzeug auch ein- oder beidseitig unstrukturierte Compoundplatten hergestellt werden.

Mit dieser Spritzgießmaschine der Firma *ARBURG* wurden eine Reihe von Compound-Materialien verschiedener Zusammensetzung zu strukturierten wie unstrukturierten Spritzgießplatten verarbeitet. Innerhalb der ersten und damit noch vorsichtig eingestellten Spritzgießprozesse wurden Zykluszeiten im Bereich von 35 - 50 sec. erreicht, wobei diese zu erfolgreich reproduzierbaren Spritzgießergebnissen führten. Es stellte sich dabei schnell heraus, dass die Maschine zwar in der Lage ist, selbst höhergefüllte Compounds spritzgießtechnisch zu dünnen Platten zu verarbeiten, jedoch zeigten sich auch ebenso schnell die Grenzen des spritzgießtechnisch Machbaren. Vornehmlich der maximal einstellbare Massedruck von 2500 bar erwies sich als begrenzendes Kriterium bei der Verarbeitung immer höher gefüllter Compounds in eine immer dünner werdende Plattenstruktur. Für weitergehende Entwicklungen in der spritzgießtechnischen Verarbeitung hochgefüllter Compounds sind jedoch vor allem Leistungsreserven der Verarbeitungsmaschine notwendig, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten ergab sich der Umstand, dass eine neue und damit auf die Bedürfnisse des Compound-Spritzgießens und der Prozessentwicklung angepasste

Spritzgießmaschine angeschafft werden konnte. Die Wahl fiel dabei auf eine ebenfalls hydraulische Maschine der Firma *Krauss-Maffei - Typ KM300-1900C2*, die neben einer höheren Maschinenschließkraft von 300 t auch einen erhöhten Massedruck von bis zu 3500 bar und einen stärkeren Hydraulikantrieb aufwies. Die folgende Abbildung 6.2 stellt die neue Spritzgießmaschine der Firma Krauss-Maffei dar:



Abbildung 6.2: Hydraulische Spritzgießmaschine der Firma *Krauss-Maffei - Typ KM300-1900C2* im Labor des Fachgebietes Energietechnik der Universität Duisburg-Essen

Diese Maschine eröffnete aufgrund ihrer höheren Massedrucke und der deutlich stärkeren Maschinenleistung eine ganze Reihe von Möglichkeiten in der Compoundmaterial- und Spritzgießprozess-Entwicklung. Daneben wurden für das bestehende Spritzgießwerkzeug neue Formeinsatzplatten entwickelt, mit deren Hilfe bipolare Halbplatten (kurz: BPHP) spritzgießtechnisch hergestellt werden konnten. Zwei bipolare Halbplatten werden dabei zu einer Bipolarplatte zusammengesetzt. Diese Halbplatten haben die identische Außengeometrie der vorherigen einteiligen Bipolarplatten mit einer Länge von 137,5 mm und einer Breite von 62 mm, jedoch weisen sie bei einer Plattendicke von 2,8 mm beidseitige Flowfieldstrukturen von jeweils 0,9 mm Tiefe auf. Dies bedeutet, dass die Plattenseele eine Restdicke von lediglich 1,0 mm aufweist, durch die das sehr zähfließende Compound die gesamte Platte füllen muss. Diese Aufgabe konnte durch die neue, leistungsstärkere Spritzgießmaschine erfolgreich bewältigt werden.

6.1.1 Aufbau

Der Prinzipaufbau einer Spritzgießmaschine wird in der folgenden Abbildung 6.3 wiedergegeben:

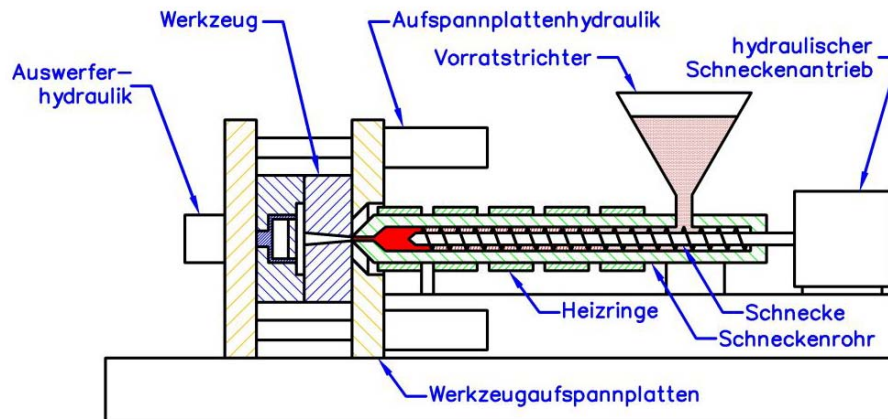


Abbildung 6.3: Prinzipieller Aufbau einer Spritzgießmaschine

Funktionell lässt sich eine Spritzgießmaschine in zwei Hauptbereiche unterteilen: Zum einen der Bereich der Schließeinheit (hier gelb schraffiert), bestehend aus einer festen und einer beweglichen Werkzeugaufspannplatte, die per Hydraulik auseinander und zusammengefahren werden können. Zwischen diesen Aufspannplatten ist das Spritzgießwerkzeug (hier blau schraffiert) eingespannt, welches über die Aufspannplattenhydraulik mit der Maschinenschließkraft zusammengedrückt werden kann. Den anderen Bereich stellt das so genannte Spritzaggregat (hier grün schraffiert) dar. In einem durch mehrere Heizringe in verschiedene Temperierzonen unterteilten Schneckenrohr befindet sich die Arbeitsschnecke. Diese wird über einen weiteren hydraulischen Antrieb in eine Rotationsbewegung um die Längsachse zur Materialförderung und ebenfalls in eine Transversalbewegung entlang der Rohrachse versetzt. Durch die Rotationsbewegung fördert die Schnecke das zu verarbeitende Granulatmaterial aus dem Vorratstrichter in den Schneckenraum, wo es über die verschiedenen Heizzonen und durch die innere Scherreibung aufgeschmolzen wird. Durch das weiter eingeförderte Granulatmaterial aus dem Vorratstrichter staut sich im Schneckenorraum das auf die gewünschte Temperatur aufgeschmolzene spritzgießfähige Material (hier rot) an. Bei Erreichen der gewünschten Dosiermenge wird die Schnecke in ihrer Rotationsbewegung gestoppt. Zum Einspitzen des aufdosierten Materials aus dem Schneckenorraum in das Spritzgießwerkzeug wird die Schnecke über den hydraulischen Schneckenantrieb entlang der Rohrachse nach vorne gedrückt, wobei die Schnecke wie ein Hubkolben wirkt und das aufgeschmolzene Material durch die Aggregatdüse in das Spritzgießwerkzeug drückt.

6.1.2 Spritzaggregat

Das in der Krauss-Maffei Maschine eingesetzte Spritzaggregat besitzt insgesamt fünf Temperierzonen. Das Schneckenrohr wurde speziell auf die hohen Massedrucke ausgelegt sowie alle Oberflächen im Schneckenraum besonders verschleißfest ausgeführt.

An der Aggregatspitze befindet sich eine abschraubbare Düsenspitze. Diese kann, je nach zu verarbeitendem Material, verschiedene Düsenquerschnitte aufweisen. Für diese Anwendung wurde eigens eine neue Düse angefertigt, die einen möglichst großen Düsenquer-

schnitt besitzt, um dem hochviskosen Compoundmaterial einen nur geringen Strömungswiderstand zu bieten.

Die fünf Temperierzonen können weitgehend unabhängig voneinander temperiert werden. Dabei sollte und kann die Temperaturdifferenz zweier benachbarter Zonen nicht zu groß ausfallen. Die verschiedenen Heizzonen sind so zu temperieren, dass das Granulat möglichst schonend aufgeschmolzen wird. Dazu werden die Zonen, vom Einzugsbereich ausgehend, immer heißer eingestellt, bis die letzten Zonen nahe der Aggregatdüse die gewünschte Höchsttemperatur aufweisen.

6.1.3 Werkzeugaufspannplatten

Die Werkzeugaufspannplatten sind die mechanisch stabilsten und am stärksten beanspruchten Bauteile einer Spritzgießmaschine. Beide Platten sind über vier hydraulische Führungssäulen miteinander verbunden, wobei eine Platte fest steht, die andere beweglich ist und mit Hilfe der Aufspannplattenhydraulik verschoben werden kann. In den Platten sind in einem festen Abstandsmaß Gewindebohrungen vorhanden, um verschiedene Spritzgießwerkzeuge mit entsprechenden Haltevorrichtungen zwischen den Werkzeugaufspannplatten zu befestigen.

Fahren beide Platten zusammen, so wirken sie wie eine horizontal aufgebaute Hydraulikpresse und können im Falle der KM300-1900C2 eine Schließkraft von ca. 300 t oder 3000 kN auf das Spritzgießwerkzeug übertragen.

Diese hohen Schließkräfte sind auch notwendig, wenn Spritzgießartikel mit großen Lateralflächen in Werkzeughubrichtung hergestellt werden sollen. Die erforderliche Werkzeugschließkraft muss größer sein als die so genannte Auftriebkraft, die sich wie folgt berechnet:

$$F_A = \frac{A_{Z,SG\text{-Artikel}} \cdot P_{\max,mittel}}{100} \quad [\text{kN}] \quad (\text{Gl. 6.1})$$

F_A : Auftriebkraft [kN]

$A_{Z,SG\text{-Artikel}}$: Lateralfläche des Spritzgießartikels (inkl. Anguss) in Z-Richtung [cm²]

$P_{\max,mittel}$: mittlerer Druck in der Formschmelze bei Erreichen des Maximaldrucks [bar]

6.1.4 Auswerfersystem

Nach dem Ende des Spritzgießprozesses und Öffnen des Werkzeuges muss der Spritzgießartikel aus dem Werkzeug entformt werden. Dazu dient maschinenseitig das Auswerfersystem, eine weitere, dritte Hydraulik der Spritzgießmaschine. Ein kleinerer Hydraulikzylinder kann dabei auf das Spritzgießwerkzeug wirken und in diesem eine

entsprechende Auswurfmechanik, z.B. bestehend aus verfahrbaren Auswerferstiften, bewegen, um den Spritzgießartikel aus der Werkzeugform zu drücken.

Die KM300-1900C2 kann mittels der Auswerferhydraulik eine Kraft von 15 kN aufbringen. Bei der Verarbeitung von Graphit-Compounds ist jedoch eine möglichst sanfte und vorsichtige Bewegung des Auswerfersystems weitaus wichtiger, da die zu entformenden Bipolarplatten im noch heißen Zustand leicht verformt oder beschädigt werden können. Daneben besteht der Umstand, dass die Positionen der Auswerferstifte nur am Rand der Bipolarplatte liegen, die größten Adhäsionskräfte aber in der Plattenmitte, im Bereich des Flowfields auftreten und es so sehr leicht zu einer konkaven Verformung der Bipolarplatte beim Auswerfen aus dem Werkzeug kommen kann. Aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, wenn das Auswerfersystem sehr langsame Bewegungen, von mit weniger als 1 mm/s, vollziehen kann.

6.1.5 Besonderes Zubehör

Zur Verarbeitung hochgefüllter Graphit-Compounds wurde während der Beschaffungsphase der zweiten Spritzgießmaschine besonderes Augenmerk auf einige besondere Ausstattungsmerkmale gelegt. Neben der schon erwähnten besonders verschleißfesten und hochdruckgeeigneten Ausführung des Spritzaggregates sollte dieses auch für Anwendungen mit besonders hohen Verarbeitungstemperaturen geeignet sein. Diese Auswahl geschah im Hinblick auf die zukünftige Verarbeitung von Hochtemperatur-Thermoplasten, bei denen noch heißere Temperaturprofile des Spritzaggregats zur Verarbeitung notwendig sind. Die zur Verfügung stehende Spritzgießmaschine der Firma Krauss-Maffei bietet maximale Verarbeitungstemperaturen von bis zu 420 °C, was die Verarbeitbarkeit des größten Teils aller thermoplastischen Kunststoffe einschließt. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass nicht der reine Kunststoff, sondern ein hochgefülltes Compound die Notwendigkeiten an die Maschinenteknologie stellt. Die Anschaffung eines Spritzaggregats für erhöhten Temperatureinsatz stellte dabei lediglich eine absichernde Reserve für zukünftige Anwendungen dar.

Da die Maschine nicht zur Produktion, sondern im Wesentlichen für wissenschaftliche Arbeiten zum Massenproduktionsaufbau genutzt werden soll, war die Installation einer Datenaufzeichnung notwendig. Schon maschinenseitig wird eine Vielzahl von Daten für jeden einzelnen Maschinenzyklus aufgezeichnet und kann im ASCII-Format ausgelesen werden. Zu diesen Maschinendaten gehören:

- | | |
|---------------------------------|---|
| • Einspritzzeit | • Aggregatzonentemperaturen |
| • Max. Massedruck | • Zykluszeit |
| • Nachdruckumschaltpunkt | • Nachdruckzeit |
| • Massedruck im Umschaltpunkt | • Kühlzeit |
| • Max. Einspritzgeschwindigkeit | • Werkzeugöffnungszeit |
| • Integral des Druckverlaufs | • Integral des Geschwindigkeitsverlaufs |
| • Entformungszeit | |

Mit Hilfe dieser Daten können jedoch keine oder nur beschränkte Aussagen zum Massedruck- oder dem Einspritzgeschwindigkeitsverlauf während der Einspritzphase gemacht werden. Lediglich die Druck- oder Geschwindigkeitsintegrale geben eine gewisse quantifizierbare Vorstellung auf die Verarbeitungseigenschaften des Materials. Vor diesem Hintergrund bestand die Notwendigkeit, eine zeitlich hochauflösende Datenaufzeichnung der Maschinendaten aufzubauen. Die während der Einspritzphase zu loggenden Maschinendaten beschränken sich dabei auf nur vier Kanäle, mit deren Hilfe alle weiteren Informationen bestimmt werden können. Dazu gehören:

- Berechneter Massedruck (Hydraulikdruck x Spritzaggregat-Übersetzungsverhältnis)
- Position der Einspritzschnecke
- Werkzeugposition
- Werkzeugschließkraft

Von Seiten des Maschinenherstellers konnten dazu potentialfreie Anschlüsse im Maschinenschaltkasten bereitgestellt werden, die mittels eines eigenen Datenaufzeichnungsrechners (Firma *National Instruments PXI 8156B Controller* mit einer *PXI 6025E Multifunktion DAQ-Karte*) mit einer zeitlichen Auflösung von bis zu 1 ms aufgezeichnet werden können. Zur Programmierung einer geeigneten Softwareoberfläche kommt das Programm LabView zum Einsatz, welches die aufgezeichneten Daten nach jedem Maschinenzklus in eine zuvor festgelegte ASCII-Datei abspeichert, so dass es bei einem Rechnerausfall während einer langen Produktionsreihe nicht zu Datenverlusten kommen kann.

Daneben wurde diese Möglichkeit der Prozessdatenaufzeichnung genutzt, eine vom Spritzgießzyklus unabhängige Datenaufzeichnung zu implementieren, um während des manuellen Betriebs der Spritzgießmaschine den berechneten Massedruck und die Schneckenposition aufzeichnen zu können. Diese Möglichkeit soll im weiteren Verlauf zur Erfassung rheologischer Werkstoffdaten genutzt werden (siehe Kapitel 7).

Als eine weitere wichtige Zusatzeinrichtung der Spritzgießmaschine ist die Spritzprägefunktion zu nennen. Beim Spritzprägen wird die Werkstoffschmelze in ein teilgeöffnetes

Werkzeug eingespritzt (dabei jedoch nicht vollständig gefüllt) und anschließend die Maschinenschließkraft genutzt, um durch Schließen des Werkzeuges die Schmelze in der Kavität vollständig zu verteilen. Spritzprägeprozesse werden vornehmlich für sehr dünne, großflächige Bauteile genutzt, wo reine Spritzgießprozesse aufgrund des großen Fließweg/Wanddicken-Verhältnisses eine sichere Formfüllung nicht mehr zulassen. Damit stellt die Verwendung eines Spritzprägeprozesses für die Bipolarplatten-Herstellung eine hochinteressante Weiterentwicklung dar. Prinzipiell ist ein Spritzprägeprozess als logische Kombination von Heißpräge- und Spritzgießprozess anzusehen, der die Möglichkeit besitzt, die Vorteile beider Prozesse zu kombinieren.

Zur Darstellung auch komplexerer Randbereiche der Bipolarplatte mit Hinterschneidungen, Bohrungen, etc, wurde zudem ein Kernzugsystem zum prozessgesteuerten Bewegen von umspritzbaren Werkzeugteilen vorgesehen.

Als sicherlich wichtigstes Sonderzubehör der neuen Spritzgießmaschine ist der pneumatische Druckspeicher zu nennen. Dieser stickstoffgefüllte Druckbehälter steht in Verbindung mit dem Hydraulikkreis und bietet die Möglichkeit eines impulsartigen Druckaufbaus während der Einspritzphase. Der Druckspeicher besitzt im Inneren eine flexible Membran und wird über die Maschinenhydraulik aufgeladen. Dabei wird die Hälfte des Druckbehältervolumens mit Hydrauliköl gefüllt, wobei sich der Druck im verbleibenden Stickstoffvolumen verdoppelt. Die Energie des so unter Druck stehenden Hydrauliköls kann durch Öffnen eines Ventils sofort abgerufen werden und muss nicht durch den Hydraulik-antrieb aufgebaut werden. Dieser Energiespeicher kann seine Vorteile besonders während der Einspritzphase zum Tragen bringen, wo kurzfristig hohe Energiemengen benötigt werden.

6.2 Das Spritzgießwerkzeug

Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Spritzgießwerkzeug wurde von der Firma GEWEKU GmbH in Halver gebaut und besitzt austauschbare Formeinsatzplatten, um strukturierte sowie unstrukturierte Compoundplatten herstellen zu können.

Dem Spritzgießwerkzeug für hochgefüllte Graphit-Compounds muss bei der Auslegung ein besonderes Augenmerk gewidmet werden. Dabei ist zu beachten, dass ein sehr hochviskoses sowie abrasives Material zu verarbeiten ist. Demzufolge sind alle Oberflächen, die mit dem fließenden Compound in Berührung kommen, möglichst verschleißfest und damit sehr hart auszuführen. Der Einsatz von Oberflächenbeschichtungen wie z.B. Titannitrid zur Steigerung der Verschleißfestigkeit bei gleichzeitiger Verringerung der Adhäsionskräfte zwischen Werkzeug und Spritzartikel scheint sinnvoll. Des Weiteren sollten keine

verengenden Querschnitte im Strömungskanal vorhanden sein, um dem zähfließenden Material keine unnötigen Strömungswiderstände entgegenzusetzen.

Da das Compoundmaterial unter extrem hohen Drücken von über 3000 bar in das Werkzeug eingespritzt wird und auch hohe Nachdrücke erfordert, ist das Werkzeug in seinem Aufbau möglichst robust auszuführen. Selbst bei kleineren Spritzartikeln, wie der ZBT-Standard-Bipolarplatte mit ca. 85 cm² Lateralfläche, sind demnach Werkzeugschließkräfte von 2000 - 2500 kN erforderlich, um ein so genanntes Überspritzen oder eine Gratbildung durch ein Aufdrücken des Werkzeuges zu unterbinden. Für solch hohe Schließkräfte ist das Spritzgießwerkzeug schon während der Projektierungsphase auszulegen.

Da im Rahmen dieser Arbeit dünne, beidseitig strukturierte Platten herzustellen sind, wurde dem Angussbereich besonderes Augenmerk geschenkt. Um möglichst geringe Fließwiderstände durch den Anguss zu erreichen, wurde ein sehr breiter Bandanguss gewählt, der sich fast über das gesamte Maß der langen Plattenseite erstreckt. Zusätzlich wurde ein deutlich dickerer Anschnittsquerschnitt verwendet als bei reinen Kunststoffartikeln üblich. Da das Werkzeug nur eine Kavität aufweist, der Einspritzpunkt des Bandangusses aber deutlich außerhalb der Plattengeometrie liegt und somit nicht zentral im Werkzeug, muss die einzuspritzende Formmasse über ein Heißkanalsystem zum Einspritzpunkt umgelenkt werden. Das hier verwendete Heißkanalsystem besteht aus einem elektrisch temperierbaren Verteilerblock und einer getrennt davon beheizbaren Düse.

Eine weitere wichtige Komponente des Spritzgießwerkzeuges ist die Temperierung. In der Projektierungsphase wurden eine elektrische sowie eine Öltemperierung im Werkzeug vorgesehen. Mittels der elektrischen Temperierung sollte die Möglichkeit einer Wechseltemperierung des Werkzeuges bestehen. Mit Hilfe der Öltemperierung werden die Kavität sowie der Rand- und der Angussbereich über mehrere durchlaufende Bohrungen auf eine vorbestimmte Temperatur geregelt. Die Bohrungen der Randbereiche sind voneinander getrennt und können so auch unabhängig von der Kavität temperiert werden.

Den Oberflächen und Formen der Kavität kommt eine besondere Bedeutung zu, um das Entformen des Artikels zu unterstützen. Aus diesem Grunde wurden alle Oberflächen der Flowfield- und Kühlungsstrukturen hochglanzpoliert. Zudem wurden Entformungsschragen von 10° und deutliche Kantenrundungen in die Formeinsetzplatten eingearbeitet.

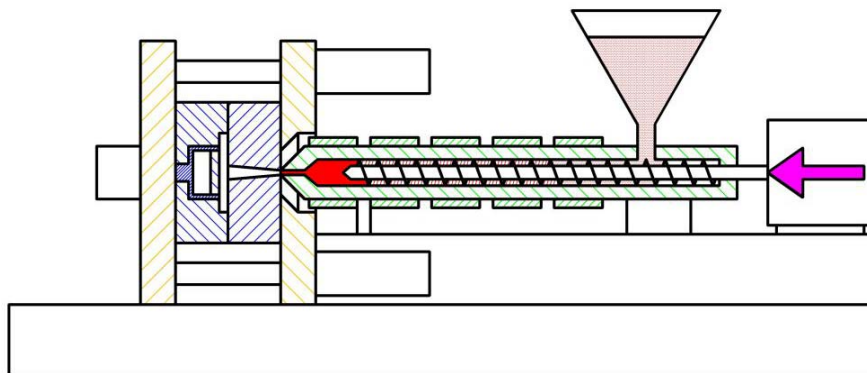
Zum Entformen der dünnen Compoundplatten kommen insgesamt 18 Auswerferstifte zum Einsatz. Diese hohe Anzahl an Auswerferstiften begründet sich in der kritischen Entformbarkeit des sehr spröden und im warmen Zustand noch wenig verfestigten Compoundmaterials. Die Auswerferstifte wurden - soweit möglich - gleichmäßig um das Flowfield verteilt angeordnet und sollen somit möglichst gleichmäßig die Entformungskräfte auf die Platte übertragen.

6.3 Der Spritzgießprozess

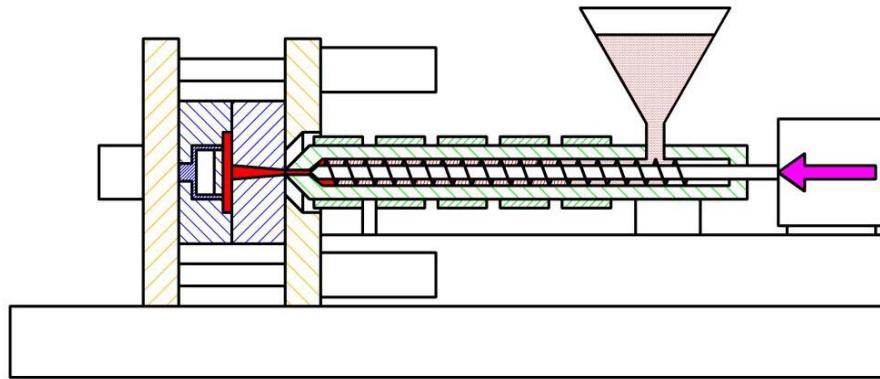
Spritzgießprozesse bestehen aus einer Reihe zyklisch nacheinander ablaufender Prozessphasen, die in einer strengen zeitlichen Abfolge zueinander stehen. Veränderungen in einem Prozessschritt können sich auf die anderen Schritte auswirken und damit den gesamten Spritzgießprozess nachhaltig beeinflussen.

Vereinfacht dargestellt setzt sich ein Spritzgießprozess aus folgenden Schritten zusammen (die violetten Pfeile stellen Kräfte oder Momente in der Spritzgießmaschine dar):

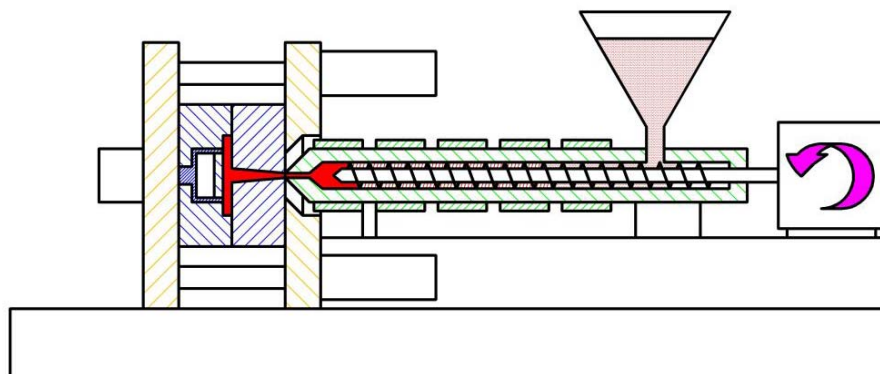
1. Einspritzen der aufgeschmolzenen Formmasse in die Werkzeugkavität: Durch Vorfahren der Plastifizierschnecke wird die Formmasse in das Werkzeug verspritzt. Der dabei entstehende Druck im Spritzaggregat, der sich auf die Formmasse überträgt und diese zum Fließen bringt, wird als Massedruck bezeichnet. Die Spritzgießmaschine regelt während der Einspritzphase den Volumenstrom in das Werkzeug durch Anpassen des Massedruckes.



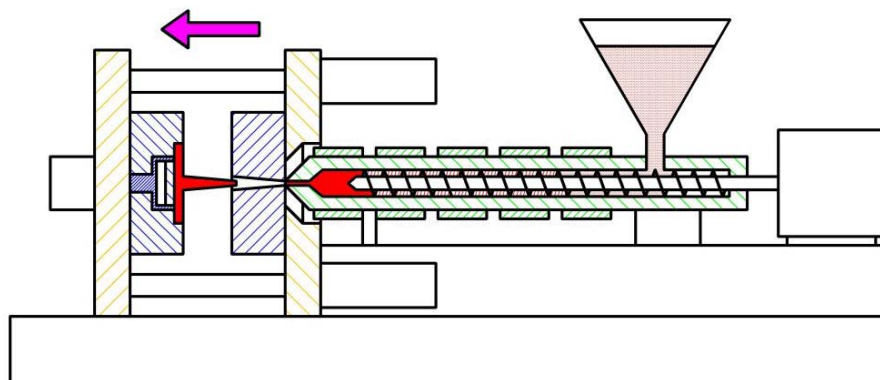
2. Nachdruckphase zur definierten Erstarrung der Formmasse unter Druck: Der sehr wichtige Übergang zwischen Einspritzung und Abkühlung wird durch die Nachdruckphase dargestellt. Wichtig ist hierbei der definierbare Übergangspunkt von der geschwindigkeitsgeregelten Einspritz- in die druckgeregelte Nachdruckphase. In dieser Phase wird maschinenseitig nur der Massedruck im Spritzaggregat auf den vorgegebenen Wert und für die vorgegebene Zeit geregelt, unabhängig von einem etwa noch vorkommenden Volumenstrom in das Werkzeug.



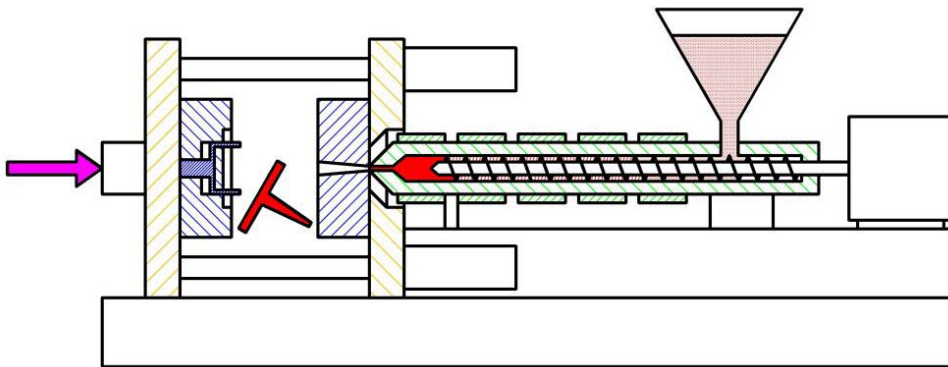
3. Kühlphase bei gleichzeitigem Aufdosieren der Schmelzmasse: Während der Kühlphase erstarrt die Formmasse in der geschlossenen Werkzeugkavität, was durch die Werkzeugtemperierung gesteuert werden kann. Gleichzeitig wird durch Drehen der Plastifizierschnecke weitere Formmasse im Schneckenorraum bis zum vorgegebenen Volumen aufdosiert. Neben der Drehbewegung der Schnecke kann über diese auch gleichzeitig ein Druck auf die aufdosierte Formmasse, der so genannte Staudruck, übertragen werden.



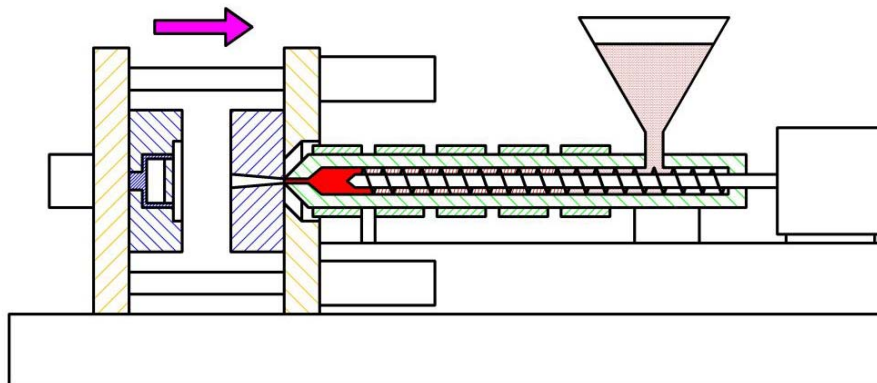
4. Abbau der Werkzeugschließkraft und Öffnen des Werkzeuges: Nach Ende der Kühlphase wird die Werkzeugschließkraft durch Reduktion des Aufspannplatten-hydraulik-Drucks abgebaut und anschließend das Spritzgießwerkzeug auseinander gefahren.



5. Auswerferstifte vorfahren und Entnahme des Spritzgießartikels: Um den Spritzartikel aus der auswerferseitigen Werkzeughälfte zu entformen, werden die Auswerferstifte über die Auswerferhydraulik herausgefahren. Der Artikel kann im Anschluss per Hand oder per Roboter entnommen werden.



6. Zusammenfahren des Werkzeuges und Aufbau der Werkzeugschließkraft: Nach Entnahme des Artikels und Zurückfahren der Auswerferstifte wird das Werkzeug wieder zusammengefahren und die Werkzeugschließkraft per Aufspannplattenhydraulik aufgebaut. Die Maschine ist im Anschluss bereit für den nächsten Spritzgießprozess.



Wie schon beschrieben besteht ein Spritzgießprozess aus einer zyklischen Abfolge einzelner Prozessphasen, die sich in immer gleichem Ablauf wiederholen. Durch Summierung aller Zeiten der einzelnen Prozessphasen wird die Gesamtzykluszeit eines Spritzgießprozesses dargestellt. Das nachfolgende Diagramm 6.1 stellt den relativen zeitlichen Ablauf der Prozessphasen zur Herstellung einer Compound-Bipolar-Halbplatte in einem Ringdiagramm zueinander dar:

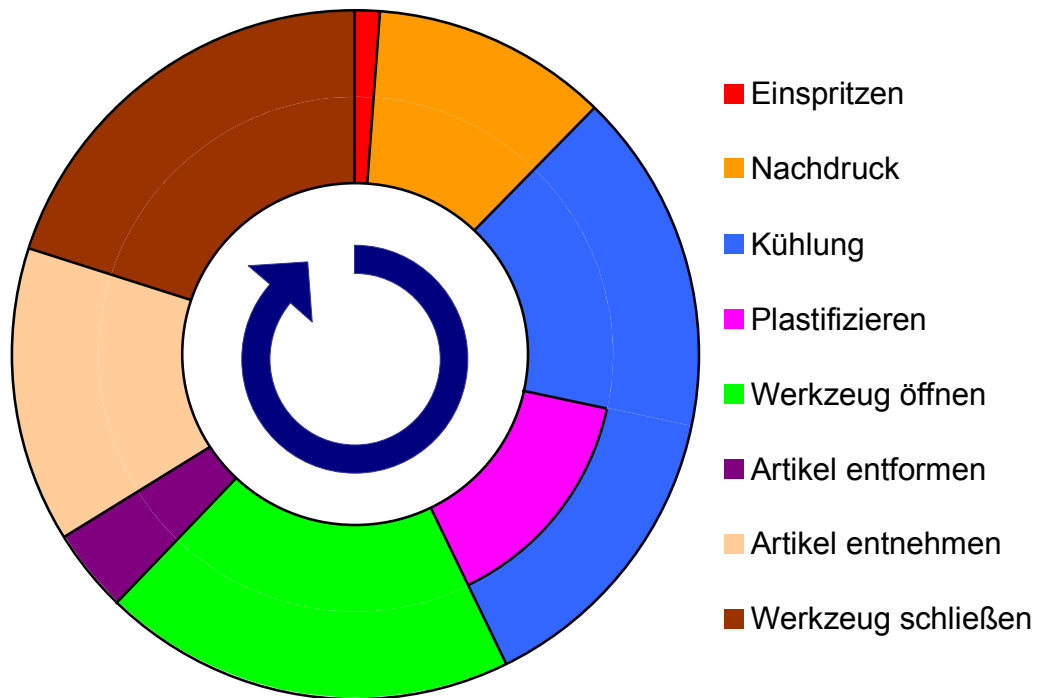


Diagramm 6.1: Ringdiagramm der Gesamtzykluszeit (18 Sekunden) eines Spritzgießprozesses zur Herstellung einer Bipolar-Halbplatte mit zeitlicher Abfolge der einzelnen Prozessphasen

Die hier abgebildeten Prozessphasen sind aufeinander abgestimmt und stellen einen Prozess mit einer Gesamtzykluszeit von 18 Sekunden dar. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kühlzeit die längste Prozessphase bildet. Verglichen mit Spritzgießprozessen reiner Thermoplaste ist die hier erforderliche Kühlzeit bis zum Öffnen des Werkzeuges und Entformen des Artikels relativ kurz, da das Compoundmaterial thermisch sehr gut leitet und so die Wärmeenergie schnell an das kältere Werkzeug abgeben kann. Die Verfahrenszeiten zum Öffnen und Schließen des Werkzeuges sind relativ lang und bieten somit noch Potential zur Reduktion der Zykluszeit.

6.3.1 Prozessparameter

Maschinenseitig kann der Spritzgießprozess mit einer Vielzahl veränderbarer Prozessparameter an den zu verarbeitenden Rohstoff und den herzustellenden Artikel angepasst und optimiert werden. Um dies zu verdeutlichen, zeigt die nachfolgende Aufstellung die veränderbaren Prozessparameter der verschiedenen Prozessphasen auf:

Prozessphase	Einstellbare Parameter
Einspritzen	<ul style="list-style-type: none"> • Einspritzvolumenstrom [cm³/s oder mm/s] • Max. Einspritzmassedruck [bar] • Anzahl der Einspritzstufen mit jeweiligem Volumenstrom, Massedruck und Schnecken-Übergangsposition zur nächsten Stufe [cm³ oder mm]
Nachdruck	<ul style="list-style-type: none"> • Umschaltpunkt von Einspritzung auf Nachdruck [cm³ oder mm] • Höhe des Nachdrucks [bar] • Anzahl der Nachdruckstufen, deren Druckhöhe und Dauer [sek.]
Kühlung	<ul style="list-style-type: none"> • Kühlzeitdauer [sek.]
Plastifizieren	<ul style="list-style-type: none"> • Dosiervolumen [cm³ oder mm] • Drehzahl der Plastifizierschnecke [1/min oder mm/sek.] • Aufdosierdruck im Schneckenorraum [bar] • Temperaturen der einzelnen Heizzonen des Spritzaggregates [°C]
Werkzeug öffnen	<ul style="list-style-type: none"> • Öffnungsgeschwindigkeit [mm/s] und max. Hydraulikdruck [kN oder bar] • Anzahl der Bewegungsstufen mit jeweiliger Geschwindigkeit, Hydraulikdruck und Übergangsposition zur nächsten Stufe • Öffnungsweglänge [mm]
Artikel entformen	<ul style="list-style-type: none"> • Start der Auswerferbewegung durch Werkzeugposition [mm] oder bestimmten Zeitpunkt [sek.] • Ausfahr-geschwindigkeit der Stifte [mm/s] und max. Auswurfkraft auf die Stifte [N] • Max. Ausfahrweg der Stifte [mm] • Anzahl der Ausfahr-Bewegungsstufen mit jeweiliger Geschwindigkeit, Auswurfkraft und Übergangsposition zur nächsten Stufe • Evtl. Nutzen der "Rüttelfunktion" – mehrfaches Vor- und Zurück-fahren der Auswerferstifte in der ausgefahrenen Endlage mit Geschwindigkeits-, Weg- und Kraft-Eingabe • Einfahrtgeschwindigkeit [mm/s] und Kraft während des Einfahrens der Stifte [N]
Werkzeug schließen	<ul style="list-style-type: none"> • Startereignis für Werkzeug-Schließbewegung (z.B. Schließen der Schutztür) • Schließgeschwindigkeit [mm/s] und max. Hydraulikdruck [kN oder bar] • Anzahl der Bewegungsstufen mit jeweiliger Geschwindigkeit, Hydraulikdruck und Übergangsposition zur nächsten Stufe

Als weitere, nicht in der Spritzgießmaschinen-Steuerung implementierte Parameter sind der elektrisch beheizte Heißkanalverteiler und die Heißkanaldüse zu nennen, deren Temperaturen mittels eines Vierkanal-Heizreglers der Firma *WEMA – TYP WTD-35/M* eingeregelt werden. Daneben ist noch die Temperierung des Werkzeuges mittels eines Öltemperiergerätes der Firma *Regloplas – Typ 300/12/FM30/1K/RT45* zu nennen, um die Prozesswärme kontinuierlich aus dem Werkzeug abzuführen.

Neben den hier aufgeführten Parametern sind noch weitere für Spritzgießprozesse üblich. Dazu gehören z.B. ein Vor- und Zurückfahren des Spritzaggregates während der Kühlphase, prozessgeregelte Temperierung des Werkzeuges oder der Aggregatschnecke, Implementierung einer Robotersteuerung in die Prozesssteuerung zur automatischen Entnahme des Artikels, Kernzugsteuerungen, Pneumatikfunktionen und automatisierte Nachfüllvorrichtungen. Die oben aufgelisteten Parameter stellen nur die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Funktionsparameter dar und wurden im Wesentlichen empirisch aufeinander abgestimmt.

Unter dem Begriff Prozessparameter soll hier auch das zu verarbeitende Material aufgeführt werden, da Modifikationen der Materialeigenschaften sehr deutliche Auswirkungen auf den Spritzgießprozess haben. Besonders bei den hier betrachteten hochgefüllten Graphit-Compounds haben Änderungen der Rohstoffe oder deren Zusammensetzung erheblichen Einfluss auf den Verarbeitungsprozess und die Verarbeitbarkeit im Allgemeinen. Graphite mit einer geringen Schüttdichte, einer komplexen Morphologie und kantiger Oberflächenstruktur lassen sich lediglich in geringeren Anteilen von 70 - 80 % im Compound spritzgießtechnisch verarbeiten, wohingegen Graphite hoher Schüttdichte mit einer eher rundlichen Form und ebenmäßiger Oberfläche auch in hohen Füllstoff-Anteilen von über 80 % im Spritzgießverfahren ihre Eignung aufzeigen.

Ebenso hat die notwendige Beimischung von Leitrüßen enorme Auswirkungen auf die Fließeigenschaften sowie die Dichte des Compounds (siehe Diagramm 3.6) und die Eigenschaften des Spritzgießartikels. Nicht zuletzt sind auch der als Binder verwendete Kunststoff sowie dessen Materialkennwerte ausschlaggebend für die Verarbeitbarkeit im Spritzgießprozess.

Den verschiedenen Prozessparametern kommt eine unterschiedliche Bedeutung für ihre Auswirkung auf den Spritzgießprozess zu. Als wichtigster Eingabeparameter kann das Compoundmaterial angesehen werden, auf das der eigentliche Verarbeitungsprozess angepasst werden muss. Leichte Variationen z.B. im Füllstoffgehalt zeigen erkennbare Auswirkungen auf die Prozesskennwerte und die Eigenschaften der Spritzgießplatte (siehe Diagramm 3.1).

Die wichtigsten Prozessphasen sind die Einspritz- und Nachdruckphase, da sie für die Formfüllung und einschlussfreie Strukturerrstarrung des Artikels verantwortlich sind. Demzu-

folge sind die Einspritzparameter wie Volumenstrom, Massedruck und Umschaltzeitpunkt zur Nachdruckphase für eine sofortige und nachhaltige Prozessanpassung entscheidend.

Bei dem hier zu verarbeitenden hochgefüllten Graphit-Compounds musste der Prozess deutlich an die Materialeigenschaften angepasst werden. Dazu gehören die stark eingeschränkte Fließfähigkeit und die hohe thermische Leitfähigkeit des Materials. Vor diesem Hintergrund wurde eine möglichst kurze Einspritzzeit mit hohen Volumenströmen und sehr hohen Massedrücken gewählt. Diesen Anforderungen trägt auch die Ausrüstung der verwendeten Spritzgießmaschine mit ihren hohen erreichbaren Massedrücken von bis zu 3500 bar und des zum Einsatz kommenden Druckspeichers zum schnellen Hydraulikdruckaufbau Rechnung. Als einzuhaltender Volumenstrom während der Einspritzung wurde der maximal zur Verfügung stehende von 580 cm³/s angesetzt und der maximale Massedruck auf 3200 bar begrenzt, um einen Druckpuffer zum Maximaldruck zu halten und das Spritzaggregat vor starken Druckstößen zu schützen. Bei sehr hochgefüllten Compounds mit hohen Viskositätswerten kann es vorkommen, dass der eingestellte Volumenstrom von 580 cm³/s nicht erreicht, sondern zuvor von der Druckbegrenzung abgeregelt wird. Solche harten Bedingungen sind jedoch abträglich für einen reproduzierbaren Einspritzprozess und stellen die Grenzen der Verarbeitbarkeit dar. Das Compoundmaterial sollte bezüglich des Mischungsverhältnisses so eingestellt sein, dass es innerhalb kurzer Zeit auf hohe Volumenströme beschleunigt werden kann. Bei einem daraufhin optimierten Compound werden die hohen Volumenströme von bis zu 580 cm³/s auch ohne extrem hohe Massedrucke erreicht. Es zeigt sich jedoch, dass die erreichbaren Beschleunigungswerte während des Einspritzens von der Maschinenleistung limitiert werden. Die Druckaufbaugeschwindigkeit innerhalb der Maschinenhydraulik ist demnach das begrenzende Kriterium zur Erreichung einer extrem schnellen Einspritzung und Formfüllung der Werkzeugkavität.

Um den Einspritzvorgang schonend in den Nachdruck übergehen zu lassen, wurde eine zweistufige Einspritzphase gewählt, wobei die zweite Stufe bei ca. einem Drittel des Restmassevolumens im Spritzaggregat startet und einen deutlich geringeren Volumenstrom vorgibt. Mit dieser Einstellung wird die sehr harte Einspritzphase abgedämpft und kann so gleichmäßig in die Nachdruckphase übergehen.

Ein sehr wichtiger Einstellparameter ist der Umschaltzeitpunkt von der Einspritzung zum Nachdruck. Dieser Umschaltzeitpunkt beendet die volumenstromgeführte Einspritz- und startet die druckgeführte Nachdruckphase, in der der Massedruck im Spritzaggregat auf den vorgegebenen Wert eingehalten wird. Durch Verschieben des Umschaltzeitpunktes nach hinten zu einem geringeren Restmassevolumen wird eine bessere Formfüllung des Spritzartikels erreicht. Gleichzeitig kann es dabei aber auch zu Überspritzungen und einem Aufdrücken des Werkzeuges kommen, was sich ungünstig auf die Artikelgeometrie auswirkt. Bewirkt wird dieser Umstand durch den notwendigen hohen Massedruck am Ende der Einspritzphase, der für die vollständige Formfüllung verantwortlich ist. Im Bereich des

Umschaltendes von der Einspritzung in den Nachdruck werden die höchsten Massedrucke erreicht. Wird dieser Umschaltendes später gesetzt, erhöht sich der maximale Massedruck in der Schmelze, da maschinenseitig der vorgegebene Volumenstrom länger gehalten wird bei gleichzeitig stärkerer Ausfüllung der Werkzeugkavität. Die dabei erreichten Massedrucke wirken sich jedoch stärker im heißeren angussnahen Bereich des Artikels aus und drücken speziell an dieser Stelle das Werkzeug asymmetrisch (keilförmig) auseinander. Dadurch entstehen im angussnahen Bereich ausgeprägte Grate und Überspritzungen, was ein eindeutiges Zeichen für einen zu spät gewählten Umschaltendes darstellt.

Bei einem zu früh gewählten Umschaltendes werden zum einen keine hohen maximalen Massedrucke erreicht, zum anderen besteht die Gefahr einer nicht vollständig abgeschlossenen Formfüllung. Dies kann sich besonders im Bereich der zu umspritzenden Gasdurchführungslöcher zeigen, da die dort vorhandene Bindenaht¹ evtl. nicht vollständig ausgebildet ist und es später dort zu Brüchen und Haarrissen kommen kann. Die Beobachtung besonders dieses Artikelbereichs ist für eine erste optische Qualitätssicherung unerlässlich. Über die Variation des Umschaltendes von der Einspritzung in den Nachdruck kann infolgedessen der maximale Massedruck und das Formfüllungsergebnis nachhaltig beeinflusst werden. Er sollte so spät wie möglich - für eine optimale und reproduzierbare Formfüllung - und so früh wie nötig - um ein Aufdrücken des Werkzeuges mit Gratbildung zu vermeiden - gewählt werden.

Die im Spritzgießprozess notwendige Kühlzeit bis zum Erstarren hochgefüllter Graphit-Compounds kann deutlich kürzer gewählt werden als bei reinen Thermoplasten, da der hohe Graphitanteil für eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit des Materials sorgt. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Compounds konnte die Kühlzeit auf bis zu 6 Sekunden reduziert werden. Parallel zur Kühlzeit wird im Spritzaggregat die Masseschmelze für den nächsten Spritzgießprozess aufdosiert. Die Drehzahl der Plastifizierschnecke sollte dabei so gewählt werden, dass die Aufdosierphase mit dem Ende der Kühlphase abschließt. Zudem zeigte sich für die verwendeten Compounds, dass ein erhöhter Staudruck während der Aufdosierung vorteilhaft für eine homogenere Schmelze ist. Die Schnecken-Drehzahl sowie der nötige Staudruck während der Aufdosierung müssen an das verwendete Compoundmaterial angepasst werden.

Die Öffnungsgeschwindigkeit des Spritzgießwerkzeuges kann ebenfalls Einfluss auf die Artikel-Qualität haben. Nach Abbau der Werkzeugschließkraft sollte sich das Werkzeug innerhalb des ersten Millimeters sehr langsam und vorsichtig öffnen, um keine

¹ Enthält ein Spritzgießartikel Löcher, so müssen diese umspritzt werden. Dabei teilt sich an dieser Stelle der Massenstrom und muss auf der Gegenseite wieder zusammengeführt und verbunden werden. Dieser Bereich wird als Bindenaht bezeichnet.

Beschädigungen durch Abbrüche aus der strukturierten Compoundplatten-Oberfläche zu riskieren. Die Werkzeug-Öffnungsgeschwindigkeit und die maximale Öffnungskraft kann maschinenseitig dahingehend sehr fein eingestellt werden.

Ebenso verhält es sich bei der durchaus kritischen Entformung der Compoundplatte aus dem Werkzeug. Nach dem Öffnen des Werkzeuges hat sich eine kurze Pause von 1 - 3 Sekunden bewährt, um die Platte noch etwas zu kühlen, bevor die Auswerferstifte aus dem Werkzeug herausfahren und dabei den Artikel entformen. Die Ausfahrgeschwindigkeit sollte auf dem ersten Millimeter ebenfalls so klein wie möglich gewählt werden, um die Platte vorsichtig aus der Flowfieldstruktur des Werkzeuges zu lösen. Ein zu rasches Ausfahren der Stifte kann Ausbrüche in der Flowfieldstruktur der Platte, ein Ab- oder Einreißen der Gasführungslöcher und eine über das Flowfield konvexe Plattenverkrümmung bewirken. Die maschinenseitig geringste Ausfahrgeschwindigkeit der Auswerferstifte sollte in diesem Fall gewählt werden.

Neben den rein mechanischen Parametern sind auch die Einstellungen der thermischen Parameter von großer Bedeutung. Das Temperaturprofil des Spritzaggregates hat einen wichtigen Einfluss bezüglich des Aufschmelzverhaltens und der Schmelzen-Vorkonditionierung für den eigentlichen Verarbeitungsprozess. Das Temperaturprofil richtet sich dabei im Wesentlichen an die Maximaltemperatur in der Aggregatdüse. Die Einfüllzone unter dem Vorratstrichter wird maschinenseitig mit Wasser auf eine Temperatur von ca. 40 °C gekühlt. Nach einer Reihe von Vorversuchen mit verschiedenen Compounds hat sich ein parabolisches Temperaturprofil mit einem starken Temperaturanstieg innerhalb der ersten Zonen und ein nur leicht ansteigendes Profil in den letzten Zonen vor der Düse bewährt (siehe Diagramm 6.4). Abhängig vom Material - im Besonderen bei niedriger gefüllten Compounds - kann es jedoch auch vorkommen, dass die erste und evtl. auch die zweite Zone hinter der Einfüllzone nicht oder nur gering beheizt werden dürfen, da ansonsten eine zu hohe und zu lange thermische Einwirkzeit das Material schädigen kann. Die Höhe der Maximaltemperatur in der Düse richtet sich nach dem Material und der Verarbeitungsgeschwindigkeit und muss durch Versuche ermittelt werden. Grundsätzlich ist die Maximaltemperatur so hoch wie möglich zu wählen, ohne jedoch das Risiko einer nachhaltigen Materialschädigung durch Polymerkettenabbau einzugehen. Compoundplatten eines zu heiß temperierten Materials neigen im noch warmen Zustand kurz nach der Entnahme aus dem Werkzeug zu einem spröden Bruchverhalten.

Neben den Aggregattemperaturen sind auch die Einstellwerte der Werkzeugtemperierungen wichtig. Der elektrisch beheizte Heißkanal mit dem Verteiler und der Düse werden nur 10 - 20 °C kälter beheizt als die Maximaltemperatur des Spritzaggregates, damit das in ihnen nach einem Prozess verbleibende Material fließfähig für den nächsten Spritzprozess bleibt. Die eigentliche Werkzeugtemperierung ist nicht nur von der Aggregattemperatur, sondern auch von der Zykluszeit des Spritzprozesses und der Werkzeuggeometrie abhängig. Die

Werkzeugwandtemperaturen werden von der heißen Materialschmelze deutlich höher beheizt als der Vorgabewert der Öltemperierung. Die Temperaturdifferenz zwischen der Werkzeugwand und dem Temperieröl sorgt dabei für den notwendigen thermischen Gradienten zur Energieabfuhr ins Temperieröl, um den Spritzartikel erstarren zu lassen. Je schneller der Spritzprozess gefahren wird (kurze Zykluszeiten), umso kälter muss die Werkzeugtemperierung gewählt werden, damit ein optimales und reproduzierbares Spritzergebnis erreicht wird.

6.3.2 Prozesskennwerte

Abhängig von den in Kapitel 6.3.1 beschriebenen Prozessparametern ergeben sich für einen Spritzgießprozess spezifische Prozesskennwerte, anhand derer der Prozess beurteilt und kontrolliert werden kann. Gerade in Hinblick auf die Massenproduktion ist die Aufnahme und Kontrolle von ausgewählten Prozesskennwerten ein wichtiges Kriterium zur Qualitätssicherung. Von Seiten der Spritzgießmaschine werden dazu verschiedene Prozessparameter aufgenommen und können für die vergangenen 10.000 Zyklen miteinander verglichen werden. Auf Basis dieser Daten lassen sich für ausgewählte Parameter Ober- und Untergrenzen definieren. Sollte der voreingestellte Toleranzbereich verlassen werden, so sind die Artikel der entsprechenden Zyklen in den Ausschuss zu geben und der Prozess zu kontrollieren.

Von der Spritzgießmaschine werden folgende Prozesskennwerte aufgezeichnet:

- Datum und Zeit (Zeitpunkt des Zyklusstarts)
- Zyklusnummer
- Max. Massedruck [bar]
- Umschalt Massedruck [bar]
- Max. Einspritzgeschwindigkeit [mm/s oder cm³/s]
- Einspritzzeit [s]
- Zykluszeit [s]
- Plastifiziertvolumen [cm³]
- Massepolster [cm³]
- Plastifiziertvolumen nach Einspritzung - drucklos [cm³]
- Plastifizierzeit [s]
- Nachdruckzeit[s]
- Kühlzeit [s]

- Entformzeit [s]
- Flächenintegral des Massedrucks [bar·s]
- Flächenintegral der Spritzgeschwindigkeit [mm]
- Temperaturen in den Plastifizierungszonen [°C]
- Hydrauliköltemperatur [°C]

Mit Hilfe dieser Prozesskennwerte lässt sich eine Spritzgieß-Massenproduktion überwachen und eine Qualitätssicherung des Prozesses aufbauen. Diese Aussage trifft jedoch im Wesentlichen auf schon bekannte Materialien und Artikelgeometrien zu. Für die Forschung und Entwicklung reichen diese Prozesskennwerte allerdings nicht aus, um eine Beurteilung des Spritzgießprozesses durchzuführen und Optimierungsmöglichkeiten darzulegen. Hierfür ist vielmehr eine genaue Kenntnis des Massedruck- und Einspritzgeschwindigkeitsverlaufes notwendig. Aus diesem Anlass wurde in die Spritzgießmaschine ein Datenaufzeichnungsrechner (Firma *National Instruments - PXI 8156B Controller mit PXI 6025E Multifunktions DAQ-Karte*) installiert.

Über vier potentialfreie Anschlüsse, die in einer Zusatzeinrichtung im Schaltkasten der Maschine installiert sind, erhält der Datenaufzeichnungsrechner die notwendigen Informationen. Über diese vier Kanäle lassen sich die Messwerte für den Massedruck, die Position der Aggregatschnecke, die Werkzeugschließkraft und die Werkzeugposition in Zeitintervallen von einer Millisekunde aufnehmen, was bei Einspritzzeiten von weniger als 0,2 Sekunden zwingend notwendig ist.

Mit Hilfe dieser Messwerte lassen sich die zeitabhängigen Verlaufsdaten des Spritzgießprozesses generieren und optisch darstellen. Das nachfolgende Diagramm 6.2 zeigt den zeitlichen Verlauf des Volumenstroms, des Massedrucks, der Einspritzleistung und des Massevolumens für einen Spritzgießprozess eines hochgefüllten Graphit-Compounds zu Bipolar-Halbplatten. Die Kennwerte wurden über 20 Spritzgießzyklen gemittelt und stellen deren Verlauf innerhalb von 500 ms nach Zyklusstart dar:

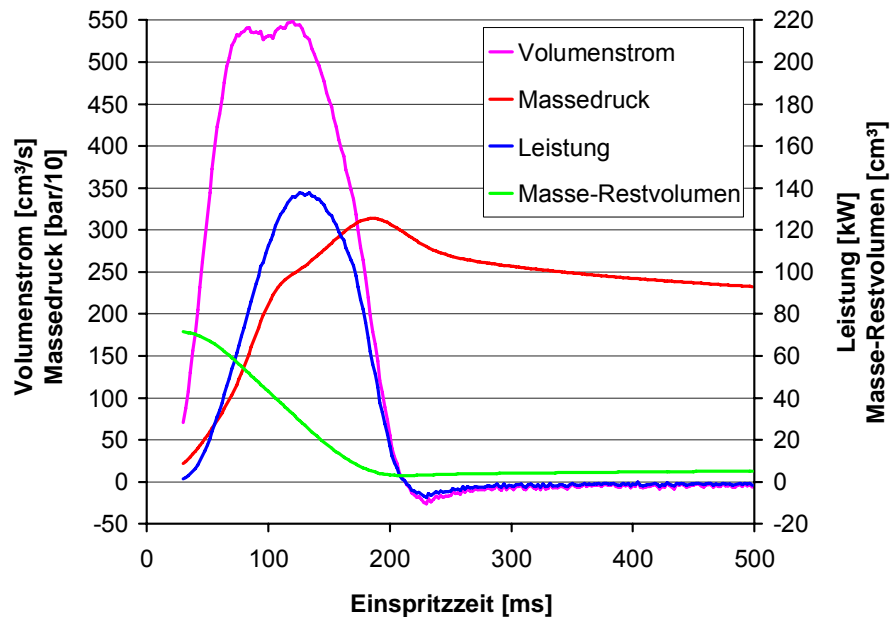


Diagramm 6.2: Zeitlicher Verlauf der Einspritzkennwerte bei einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C und einem vorgegebenen Volumenstrom von 580 cm³/s, gemittelt über 20 Spritzgießprozesse

Die weiteren Diagramme mit den Spritzgieß-Kennwerten dieser Untersuchungsreihe, bei einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C, sind im Anhang (Diagramm 12.1 bis Diagramm 12.5) wiedergegeben. Anhand solcher Auswertungsdiagramme kann ein Spritzgießprozess beurteilt und Prozessoptimierungs-Möglichkeiten visualisiert werden. Besonders in Hinblick auf den schonenden Umgang mit der Spritzgießmaschine und dem Spritzgießwerkzeug sowie einem stabilen und reproduzierbaren Spritzgießprozess sind möglichst gleichmäßige Verläufe des Massedrucks und der mechanischen Einspritzleistung zwingend erforderlich. Starke Massedruckschwankungen oder -stöße während der Einspritzphase sind dabei zu vermeiden. Der Verlauf des Volumenstromes gibt zudem Aufschluss darüber, wie schnell und wie genau die in der Einspritzphase eingestellten Volumenstromwerte erreicht werden. Durch Variation der Spritzparameter wie Massetemperatur, Einspritzgeschwindigkeiten, Umschaltzeitpunkt, Nachdruck, etc. lassen sich die Spritzkennwertverläufe beeinflussen und anpassen.

In Diagramm 6.2 ist zu erkennen, wie sich der Massedruck nahezu kontinuierlich aufbaut und erst bei einer vollständigen Formfüllung der Kavität sein Maximum in Form eines "Druckhügels" und nicht einer Druckspitze erreicht, bevor er in den - abhängig vom Masse-Restvolumen - voreingestellten Nachdruck übergeht. Der an dieser Stelle auftretende maximale Massedruck dient dem Verdichten der Formmasse und dem Schließen der Bindenähte um die Gasdurchführungslöcher.

Durch Verstellung des Umschaltzeitpunktes von Einspritzung zu Nachdruck können der Verlauf und die Höhe des Massedruckmaximums an dieser Stelle beeinflusst werden. Ein hohes und zu steil an- und absteigendes Druckmaximum ist dabei zu vermeiden, da es zu einem

asymmetrischen Aufdrücken der Werkzeughälften und einer deutlichen Gratbildung im Angussbereich führt.

Der Volumenstrom sowie auch die Einspritzleistung gehen nach Erreichen des maximalen Massedruckes in den negativen Bereich über. Dieser Effekt ist damit zu erklären, dass sich zum einen die stark komprimierte Formmasse mit abnehmendem Massedruck wieder ausdehnt - sich demnach wie ein komprimierbares Fluid verhält -, zum anderen auch die Maschinenmechanik bei derart hohen Massedrücken elastisch verformt wird.

Obgleich alle in Diagramm 6.2 dargestellten Kennwert-Verläufe wichtig zur Beschreibung und Optimierung des Spritzprozesses sind, ist es sinnvoll, sich auf einen einzigen charakteristischen Kennwert festzulegen, der Veränderungen an den Prozessparametern am deutlichsten widerspiegelt. Die rein mechanische Einspritzleistung ist dafür am besten geeignet. Sie ist proportional zum Produkt aus Massedruck und Volumenstrom und schließt so diese beiden wichtigen Prozesskennwerte ein. Durch das Integral der Einspritzleistung über der Einspritzzeit wird die mechanische Einspritzenergie berechnet:

$$\text{Einspritzenergie} = \int_{\text{Einspritzbeginn}}^{\text{Einspritzende}} \text{Einspritzleistung (Einspritzzeit)} \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Die Einspritzenergie spiegelt keine zeitlich abhängigen Prozesskennwerte wider, stellt aber einen einzelnen, repräsentativen Prozesskennwert dar, an dem verschiedene Prozessbedingungen miteinander verglichen werden können. Das folgende Diagramm 6.3 zeigt die mittlere Einspritzleistung von 20 Spritzprozessen über der Einspritzzeit und stellt das zugehörige Integral, aus dem sich die Einspritzenergie berechnet, dar:

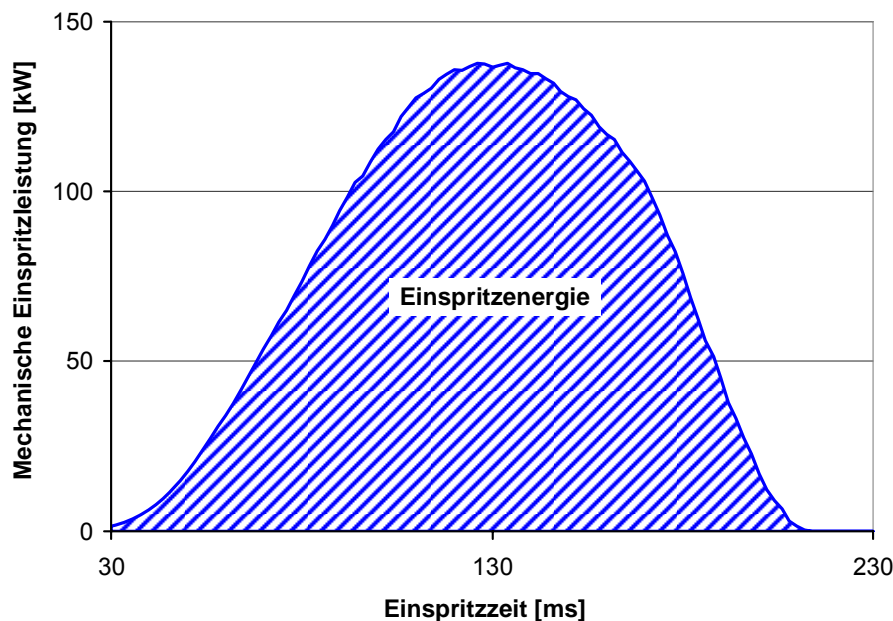


Diagramm 6.3: Darstellung des Integrals der mechanischen Einspritzleistung über der Einspritzzeit

Auch wenn die Einspritzenergie nicht alle wesentlichen Prozesskennwerte, die für einen stabilen und reproduzierbaren Spritzgießprozess notwendig sind, erfasst, soll sie doch im Folgenden als Vergleichskennwert für verschiedene Prozessbedingungen herangezogen werden. Dabei wird die Einspritzenergie als Integral der mechanischen Einspritzleistung über der Zeit definiert, die 30 ms nach Einspritzbeginn startet und beim Nulldurchgang der Einspritzleistung endet. Die ersten 30 ms dienen dabei der Mittelwertbildung der Prozesskennwerte, da diese zu Beginn der Einspritzphase Sensorschwankungen und Auflösungsungenauigkeiten unterliegen. Der Nulldurchgang der Einspritzleistung definiert den Prozesspunkt, bei dem die Aggregatschnecke den vordersten (düsenanhesten) Punkt erreicht, der Volumenstrom den Wert Null annimmt und das kleinste Masse-Restvolumen im Spritzaggregat vorliegt.

6.4 Variation der Spritzprozessparameter

Im Kern dieser Arbeit sollen die Auswirkungen von Änderungen der Prozessparameter auf die Prozesskennwerte und die Materialeigenschaften der Bipolarplatten aufgezeigt werden. Um den zu untersuchenden Bereich festzulegen, ist die in Kapitel 6.3.1 beschriebene Vielzahl an variablen Prozessparameter deutlich einzuschränken. Dabei soll jedoch ein für den Spritzgießprozess relevanter Bereich in Betracht gezogen und im Sinne einer zweckmäßigen Prozessgestaltung beleuchtet werden. Wie schon in Kapitel 6.3.1 beschrieben stellt das zu verarbeitende Compoundmaterial den wichtigsten und damit gleichzeitig variabelsten Prozessparameter dar. Im Rahmen dieser Untersuchung soll nur das in Kapitel 3.2 dargestellte Compound mit 82 % Füllgrad und 5 % Rußanteil im Füllstoff verwendet werden. Dieses Compound wurde im Vorfeld als gelungener Kompromiss zwischen Herstellbarkeit im Extrusionsprozess, Verarbeitbarkeit im Spritzgießprozess und mit guten Eigenschaften als Bipolarplattenmaterial für die Verwendung im Brennstoffzelleneinsatz entwickelt. Alle im Folgenden gemachten Untersuchungen verwenden dieses Compoundmaterial, welches in einer Charge hergestellt wurde, um Chargenschwankungen ausschließen zu können.

Um die maschinenseitig gebotenen Prozessparameter einzuschränken, sollen nur zwei der wichtigsten Parameter systematisch zueinander variiert werden. Diese Parameter sind die Massetemperatur im Spritzaggregat und die Einspritzgeschwindigkeit, mit der die Werkzeugkavität gefüllt wird. Beide Parameter unterliegen prozesstechnischen Randbedingungen und können so nur in einem bestimmten Rahmen variiert werden.

Bei der Massetemperatur im Spritzaggregat wird die Obergrenze durch den als Binder verwendeten Kunststoff vorgegeben. Bei zu hoher Temperierung des Aggregats würde sich dieser zersetzen und damit den Spritzgießartikel aufgrund der stark nachlassenden mechanischen Stabilität unbrauchbar machen. Es ist dabei zu beachten, dass neben der Temperierung auch die Einwirkzeit der Aggregat-Temperatur auf das Compoundmaterial

eine wichtige Rolle spielt. Bei den hier realisierten kurzen Zykluszeiten von 18 Sekunden ist es möglich, das Spritzaggregat deutlich heißer zu temperieren, da die Compound-Spritzmasse nur eine begrenzte Zeit dieser hohen Temperatur ausgesetzt ist und es so noch nicht zu ausgeprägten Zersetzungserscheinungen kommt. Die untere Verarbeitungsgrenze der Masstemperatur kann durch Änderungen an anderen Prozessparametern, wie z.B. dem Umschaltpunkt und der Werkzeugtemperierung, immer weiter reduziert werden. Um jedoch eine Vergleichbarkeit zu schaffen, sollen möglichst nur die beiden zu untersuchenden Prozessparameter variiert und alle anderen Bedingungen konstant gehalten werden. Für die Masstemperatur ergibt sich demnach eine untere Grenztemperatur, bei der die Compound-Spritzmasse die Werkzeugkavität noch vollständig füllt.

Bei der Einspritzgeschwindigkeit bzw. dem Einspritz-Volumenstrom bietet die Spritzgießmaschine einen Maximalwert von 580 cm³/s an, der jedoch dazu führt, dass auch sehr hohe und stoßartige Massedrucke notwendig sind. Bei geringeren Einspritzgeschwindigkeiten kann die Compound-Spritzmasse während der Einspritzung im kalten Werkzeug erstarren, wodurch eine vollständige Formfüllung durch den Nachdruck nicht mehr gewährleistet ist.

Vor diesem Hintergrund wurde für diese Untersuchung eine Matrix festgelegt, die ein Prozessparameterfeld von 6 x 6 Punkten beschreibt. Bei sechs verschiedenen Masse-temperaturen, die durch Variation der Spritzaggregat-Temperaturen erreicht werden, soll mit sechs verschiedenen Einspritz-Volumenströmen das gegebene Compoundmaterial zu Bipolar-Halbplatten verarbeitet werden.

Tabelle 6.1: Aufstellung des zu untersuchenden Prozessparameterfeldes

		Einspritz-Volumenstrom [cm ³ /s]					
		250	300	380	435	510	580
Spritzaggregattemperatur an der Düse [°C]	310	•	•	•	•	•	•
	320	•	•	•	•	•	•
	330	•	•	•	•	•	•
	340	•	•	•	•	•	•
	350	•	•	•	•	•	•
	360	•	•	•	•	•	•

Die Temperaturen im Spritzaggregat sind nur durch die maximale Temperatur an der Düse angegeben, wenngleich die Temperaturen in den letzten vier Zonen des Spritzaggregates angepasst wurden. Das folgende Diagramm 6.4 zeigt die Temperatureinstellung der Aggre-

gatzonen 2 - 5, wobei die verschiedenen Farben die Temperatureinstellung der einzelnen Zonen für die jeweilige Zieltemperatur verdeutlichen:

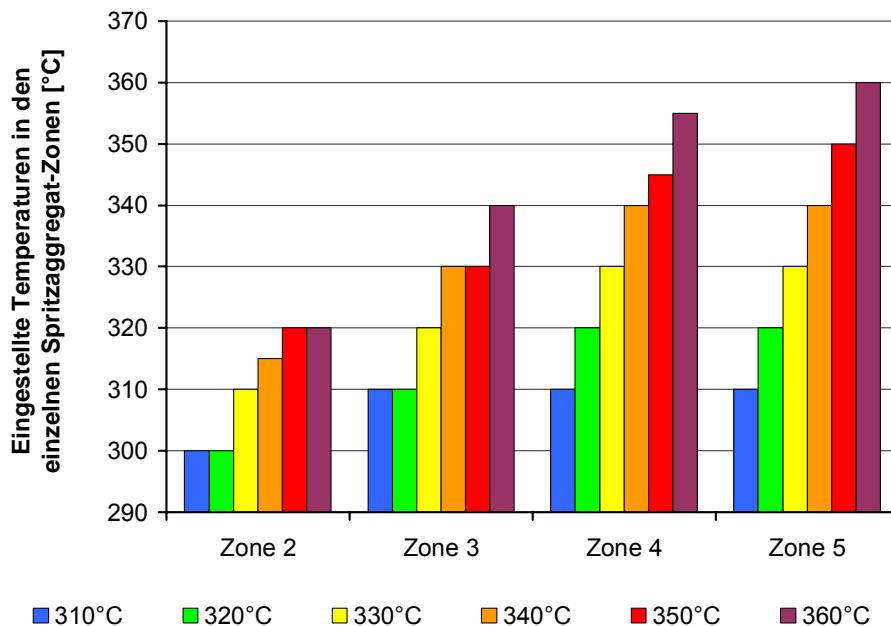


Diagramm 6.4: Temperatureinstellungen der Spritzaggregat-Zonen 2 – 5, in Abhängigkeit der gewünschten Düsentemperatur

Die spritzgießtechnische Untersuchung wurde mit der niedrigsten Aggregattemperatur-Einstellung (310 °C) und dem höchsten Einspritz-Volumenstrom (580 cm³/s) begonnen. Im Anschluss wurde der Einspritz-Volumenstrom sukzessive auf die vordefinierten Werte gesenkt und so alle sechs Prozessparameterpunkte bei der eingestellten Massetemperatur abgefahren. Danach wurde das Spritzaggregat auf den nächst höheren Temperaturwert aufgeheizt, wobei es einige Minuten dauert, bis sich die einzelnen Zonen auf ihren eingestellten Wert stabilisieren und die Wärme im gesamten Spritzaggregat gleichmäßig verteilt vorliegt. Während der Aufheizphase lief der Prozess fort, um eine thermische Schädigung des Compoundmaterials im Spritzaggregat durch zu lange Einwirkzeit zu vermeiden. Nach Erreichen der Zieltemperaturen und Durchheizen des Aggregats konnten wiederum die sechs Prozesse mit ihren unterschiedlichen Einspritzgeschwindigkeiten gefahren werden. Während der Spritzgieß-Verarbeitung zeigte sich bei den beiden geringsten Einspritz-Volumenströmen (250 und 300 cm³/s), dass keine vollständige Formfüllung erreicht wurde und es zu Lunkern und Materialabbrüchen an den Bipolar-Halbplatten kam. Durch Verlagerung des Umschaltpunktes der Einspritzung in den Nachdruck von 8 auf 6 cm³ Restmassevolumen konnte diesem Umstand Rechnung getragen und eine vollständige Formfüllung auch bei niedrigen Einspritz-Volumenströmen erreicht werden. Diese Prozessanpassung sollte sich bei der nachfolgenden Auswertung der Prozessdaten und bei den Platteneigenschaften noch bemerkbar machen.

Unter den Bedingungen eines jeden der 36 vordefinierten Prozessparameterpunkte wurden mindestens 20 Bipolar-Halbplatten hergestellt, um diese im späteren Verlauf zu charakterisieren. Zu jedem Prozessparameterpunkt liegen demnach mindestens 20 Spritzgieß-Datensätze (wie in Diagramm 6.2 gezeigt) vor, über die gemittelt die gewünschten Prozesskennwerte bestimmt werden können.

Das folgende Diagramm 6.5 stellt die Verläufe der gemittelten Einspritzleistung bezogen auf den jeweiligen Einspritz-Volumenstrom und einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C gegenüber. Alle weiteren Diagramme mit den aggregattemperaturabhängigen Einspritzleistungen dieser Untersuchungsreihe sind dem Anhang (Diagramm 12.6 bis Diagramm 12.10) zu entnehmen:

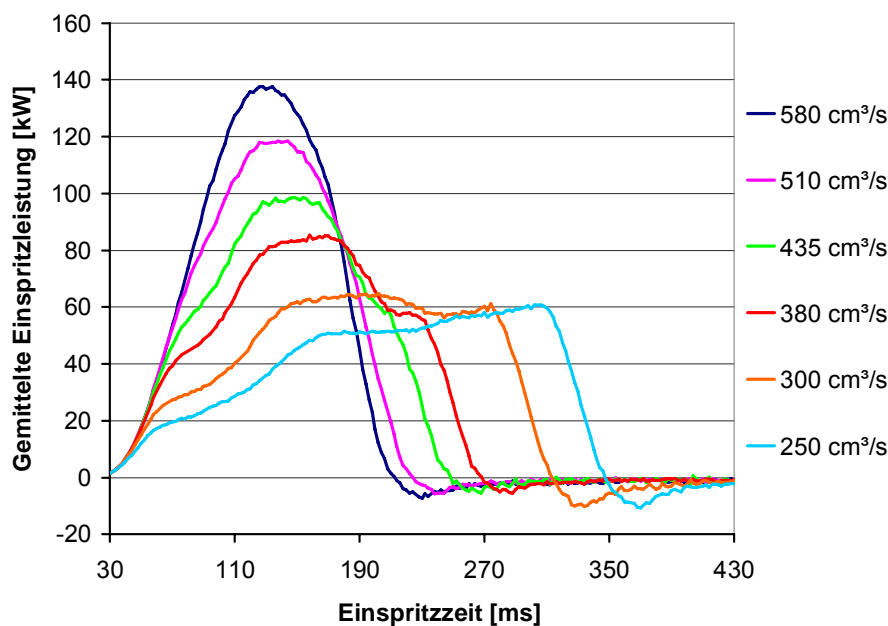


Diagramm 6.5: Verläufe der gemittelten Einspritzleistungen bei variierten Einspritz-Volumenströmen und einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C

Es ist zu erkennen und erwartungsgemäß, dass bei hohen Einspritz-Volumenströmen auch die höchsten Einspritzleistungen benötigt werden. Interessant ist dabei die Veränderung der Form und Lage der Einspritzleistungs-Maxima. Während der Verlauf der Einspritzleistung bei maximalem Einspritz-Volumenstrom eine klare Parabelform aufweist, zeigen die Leistungsverläufe mit abnehmender Einspritzgeschwindigkeit immer deutlicher ausgeprägte Schultern zu beiden Seiten des Leistungsmaximums. Diese Verlaufsänderungen sind auf das Regelverhalten der Spritzgießmaschine zurückzuführen. Während der Einspritzphase wird von Seiten der Maschinensteuerung der vorgegebene Einspritz-Volumenstrom eingeregelt. Aufgrund der sehr kurzen Einspritzzeit, der hohen Beschleunigungen und Kräfte schwingt der Wert des Volumenstroms zunächst über und wird von der Maschine gegengeregelt, was zur linken Schulter des Leistungsverlaufs führt (siehe dazu auch die Diagramme in Kapitel 12.2 des Anhangs). Im späteren Verlauf kann die Maschinensteuerung

den eingestellten Wert nicht mehr erreichen und der Volumenstrom sinkt stark ab bei gleichzeitig deutlichem Anstieg des Massedrucks. Durch das Gegenregelverhalten der Maschine wird dabei die rechte Schulter des Einspritzleistungsverlaufs gebildet.

Besonders bei sehr geringen Einspritz-Volumenströmen von $\leq 300 \text{ cm}^3/\text{s}$ flacht der Verlauf der Einspritzleistung noch deutlicher ab und der Maximalwert verschiebt sich zum Ende der Einspritzphase. Dieses Verhalten ist damit zu erklären, dass das Compoundmaterial in der Werkzeugkavität erstarrt und somit am Ende der Einspritzphase sehr hohe Drücke für eine vollständige Formfüllung erforderlich sind.

Werden auf Basis dieser Einspritzleistungs-Verläufe die mechanischen Einspritzenergien - wie in Kapitel 6.3.2 beschrieben - für alle untersuchten Aggregattemperaturen und Einspritz-Volumenströme bestimmt, so können diese in Form einer dreidimensionalen Fläche zueinander aufgetragen werden:

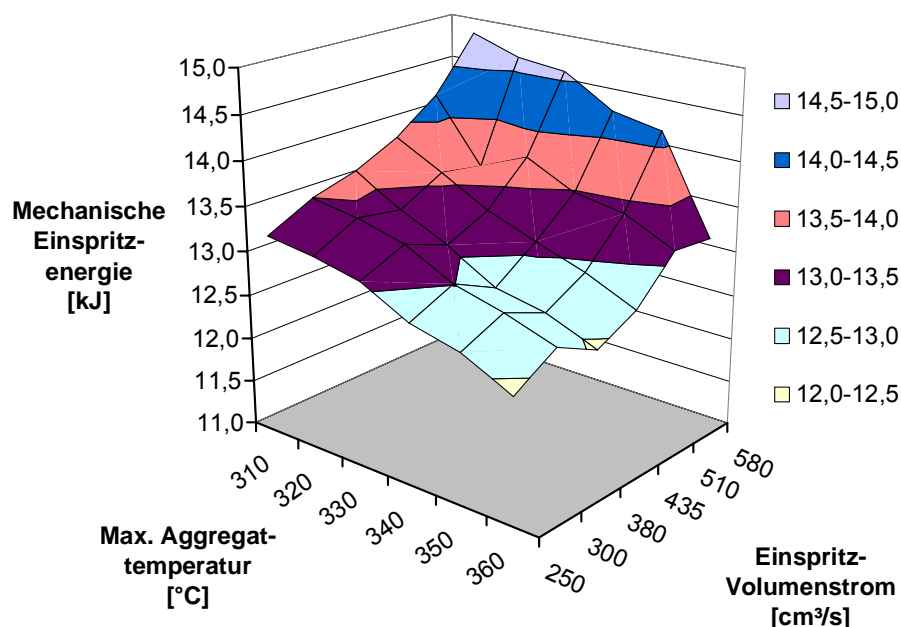


Diagramm 6.6: Gegenüberstellung der mechanischen Einspritzenergien aller untersuchten Prozessparameterpunkte

Anhand dieser Zusammenstellung können sehr deutlich Tendenzen in der spritzgießtechnischen Verarbeitung hochgefüllter Graphit-Compounds aufgezeigt werden. Mit steigender max. Aggregattemperatur werden geringere Einspritzenergien benötigt, was mit der geringeren Viskosität des Compoundmaterials bei höheren Temperaturen zu erklären ist (siehe dazu Kapitel 7). Während die Abhängigkeit der Einspritzenergie von den Aggregattemperaturen eher linearen Charakter hat, zeigt sich ein exponentiell ansteigender Zusammenhang zum Einspritz-Volumenstrom. Mit steigenden Volumenströmen erhöht sich die benötigte Einspritzenergie deutlich, obgleich beim Maximalwert von $580 \text{ cm}^3/\text{s}$ die Einspritzleistung vom Potential der Maschine begrenzt wurde. Auf Basis dieser Ergebnisse ist abzuwägen, ob sehr hohe Einspritzgeschwindigkeiten im Sinne einer auf hohe

Standzeiten bei gleichmäßigen sowie reproduzierbaren Prozessen ausgerichteten Massenproduktion sinnvoll sind.

Die erhöhten Werte der Einspritzenergie bei Volumenströmen von 250 bzw. 300 cm³/s sind mit der Verlagerung des Umschaltpunktes von Einspritzung zu Nachdruck erklärbar.

7 Rheologische Eigenschaften hochgefüllter Graphit-Compounds

Die Rheologie (von griechisch *rhei* – "fließen" und *logos* – "Lehre") ist die "Wissenschaft von der Deformation und dem Fließen der Körper" [Wortberg]. Besonders in der Spritzgießtechnik ist eine möglichst genaue Kenntnis der rheologischen Eigenschaften - im Besonderen das Strömungsverhalten - des zu verarbeitenden Stoffes ausgesprochen wichtig und wird durch die Viskosität gekennzeichnet. "Die Viskosität oder die Zähigkeit eines Stoffes ist ein Maß für den inneren Widerstand gegen eine Kraft, die während des Fließens ständig wirkt. Sie beschreibt das Fließverhalten eines Stoffes... Je zäher ein Stoff, desto größer ist seine Viskosität." [Wortberg-1]

Während der Spritzgießverarbeitung wird die Schmelze im Wesentlichen geschert, da sie an den Werkzeugwänden haftet und nur der Kern der Schmelze sich bewegt. "Die Schmelze wird mit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}' = dv/dy = v_p/H$ geschert, wobei auf ein Schmelzepartikel die Schubspannung τ wirkt."

Die folgende Abbildung zeigt dies auf einfache Weise anhand eines zwei Platten Modells:

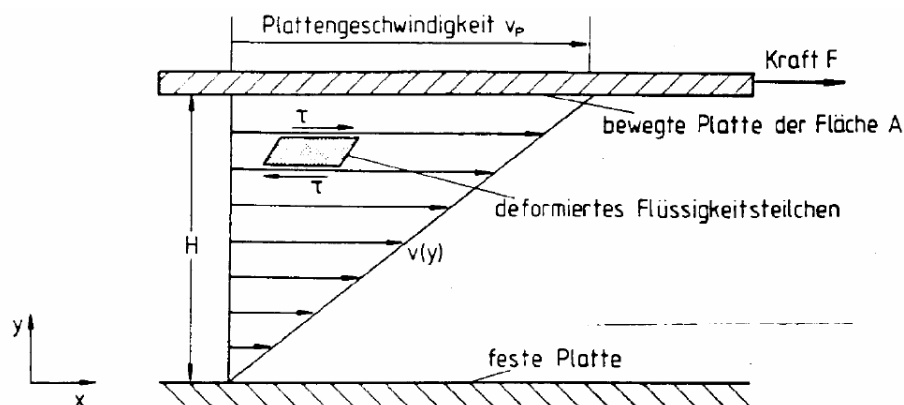


Abbildung 7.1: Zwei-Platten-Modell zur Beschreibung der Scherung in bewegten Schmelzen. [Wortberg]

Im idealen Fall einer Newtonschen Flüssigkeit ist die Schubspannung proportional zur Schergeschwindigkeit und es gilt das Fließgesetz:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}'} \quad (\text{Gl. 7.1})$$

η : Viskosität [Pa·s]

τ : Schubspannung [Pa]

$\dot{\gamma}'$: Schergeschwindigkeit [1/s]

Bei Newtonschen Fluiden ist die Viskosität η nur von der Temperatur und in geringem Maße vom Druck, nicht aber von der Schergeschwindigkeit abhängig. Die meisten Fluide verhalten sich jedoch davon abweichend. Die folgende Abbildung stellt die verschiedenen Fluid-Charakteristika gegenüber:

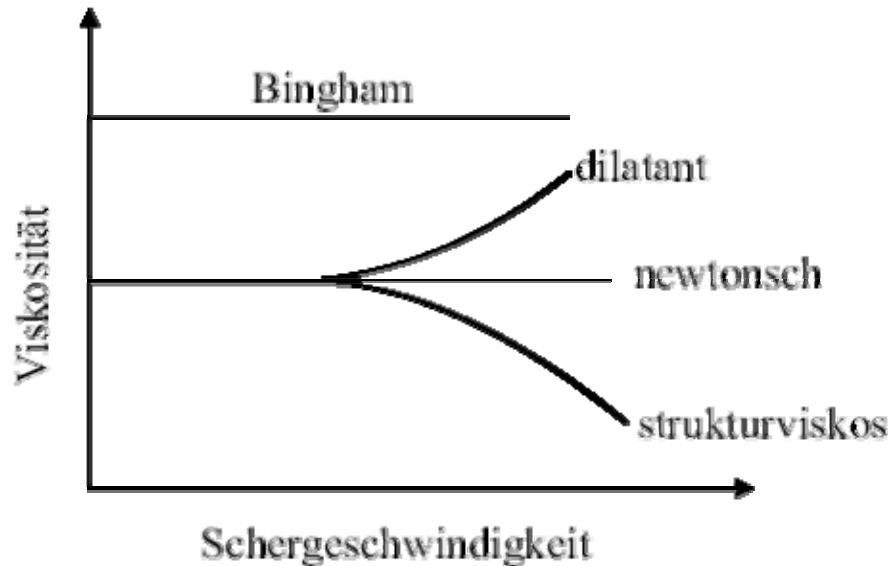


Abbildung 7.2: Fließkurven verschiedener Fluide [Menges-1]

- Dilatante Fluide: Viskosität steigt mit zunehmender Schergeschwindigkeit
- Newtonsche Fluide: Viskosität ist konstant über der Schergeschwindigkeit
- Strukturviskoses Verhalten: Viskosität sinkt mit steigender Schergeschwindigkeit
- Bingham-Körper: Stoffe, bei denen ein Fließen erst nach Überschreitung einer bestimmten Schubspannung einsetzt.

Zur Bestimmung der Fließeigenschaften haben sich in der Kunststofftechnik genormte Verfahren etabliert. An dieser Stelle sei auf die Deutsche Norm DIN EN ISO 1133 "Bestimmung der Schmelze-Massenfließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten" [DIN 1133] aus dem Jahr 2005 hingewiesen, die ein genormtes Verfahren zur Bestimmung der Fließfähigkeit von thermoplastischen Kunststoffen sowie von gefüllten Thermoplasten unter definierten Bedingungen darstellt. Dabei wird die zu untersuchende Masse aus einem beheizten Zylinder bei definierter Temperatur über einen mit einem Gewicht belasteten Kolben nach unten durch einen genormten Düsenquerschnitt gedrückt und die Massenfließrate (MFR) in g/10 min oder die Volumenfließrate in cm³/10 min als Ergebniswert geliefert. Dieses Verfahren basiert auf dem Grundprinzip, dass die zu untersuchende Masse einer definierten Temperatur und einer bekannten mechanischen Last ausgesetzt wird, wobei sie ihr spezifisches Deformations- bzw. Fließverhalten zeigt. Jedoch ist zu bemerken, dass dieses Verfahren nur dazu geeignet ist, eine allgemeine Aussage zur

Fließfähigkeit, nicht aber zum spezifischen Fließverhalten von Werkstoffschmelzen zu liefern.

In weitergehenden Verfahren, die mehr auf das eigentliche Fließverhalten durch einen spezifischen Querschnitt bei vorgegebener Fließgeschwindigkeit zielen, wird neben der Temperatur der Masse auch die Vorschubgeschwindigkeit des Massekolbens und damit der Massen-Volumenstrom geregelt. Hierzu soll auf die Deutsche Norm DIN 54811 "Bestimmung des Fließverhaltens von Kunststoffschmelzen mit einem Kapillar-Rheometer" aus dem Jahr 1984 hingewiesen werden. Diese Norm beschreibt ein Verfahren zur "Bestimmung des Fließverhaltens von wandhaftenden Kunststoffschmelzen unter Schergeschwindigkeiten, Schubspannungen und Temperaturen, die der Praxis in der Kunststoffverarbeitung angenähert sind. Diese Prüfung ist erforderlich, da das Fließverhalten von Kunststoffschmelzen im Allgemeinen nicht nur von der Temperatur, sondern darüber hinaus von weiteren Größen, insbesondere von der Schergeschwindigkeit bzw. Schubspannung abhängt." [DIN 54811] Auch diese Norm beschreibt ein Verfahren, bei dem die Kunststoffschmelze aus einem beheizbaren Zylinder mittels Kolben durch eine definierte Düse gedrückt wird. Jedoch ist dieses Verfahren deutlich aufwändiger, da der Kolben nicht über die Gewichtskraft nach unten gedrückt wird, sondern über eine entsprechend regelbare Mechanik mit einstellbarer Geschwindigkeit verfahren werden kann. Dabei wird die Schmelze mit einem regelbaren Volumenstrom durch eine Düse gedrückt und als Ergebniswerte die für den eingestellten Volumenstrom, Düsengeometrie und Temperatur spezifischen Materialdrücke bestimmt. Daneben beschreibt die Norm das Verfahren, aus diesen Ergebniswerten mit entsprechenden Korrekturverfahren auf die Viskosität des untersuchten Materials zu schließen.

Von Interesse für die Spritzgießtechnik ist ein Wert für den aufzubringenden Massedruck, um die Formmasse bei einer gegebenen Masse-Temperatur durch einen bekannten (üblicherweise runden) Düsenquerschnitt mit definiertem Längen-/Durchmesser-Verhältnis bei einem vorgegebenen Volumenstrom zu drücken. Die Länge des Düsenquerschnitts ist dabei so zu wählen, dass sich innerhalb der Düse ein materialspezifisches Strömungsprofil ausbilden kann. Dabei steht das Verhältnis des notwendigen Massedruckes zum Volumenstrom in direktem Zusammenhang mit der Viskosität des zu untersuchenden Stoffes.

Bei den vorliegenden hochgefüllten Graphit-Compounds mit den zu erwartenden sehr hohen Werten für den Massedruck und die Viskosität schränkt sich die Verwendung üblicher Viskositäts-Messmethoden deutlich ein. Ebenso ist die technische Auslegung der genormten Messapparaturen nicht für sehr hohe Massedrucke geeignet.

Es gilt demnach, ein rheologisches Messverfahren für hochgefüllte Graphit-Compounds zu finden, das sich in Verbindung mit einer bestehenden Norm bringen lässt und dabei die Erfordernisse eines hochviskosen Materials abdeckt.

7.1 Angewendete Messmethodik

Das Spritzaggregat einer Spritzgießmaschine besitzt alle grundlegenden Einrichtungen zur Bestimmung des Fließverhaltens einer Formmasse:

1. temperierbarer Zylinder (hier sogar mit mehreren Temperierzonen)
2. Spritzkolben, mit einstellbarer Vorschubgeschwindigkeit
3. Düsenaufnahme für verschiedene Düsenformen
4. Wegaufnehmer zur Positionsbestimmung des Spritzkolbens
5. Druckaufnehmer zur Bestimmung des Hydraulikdrucks im Spritzaggregat

Daneben ist das Spritzaggregat in der Lage, eine Vielzahl von Viskositätsmessungen hintereinander zu vollführen, da der Spritzkolben nicht auseinander gefahren werden muss, um neues Material für die nächste Messung nachzufüllen. Das Compoundmaterial wird zudem wie im realen Spritzgießprozess "vorkonditioniert", d.h. es durchläuft die verschiedenen Heizzonen des Aggregates, wird dabei kontinuierlich aufgeschmolzen und erfährt über die Schneckengeometrie prozessrealistische Scher- und Aufschmelzbedingungen. Wird vor diesem Hintergrund die Rheologie-Messzykluszeit der Zykluszeit des realen Spritzgießprozesses angepasst, so liegt das zu untersuchende Material in praktisch identisch vorkonditionierter Form wie im eigentlichen Spritzgießprozess vor.

Auf Basis dieser Grundüberlegung sollte das Spritzaggregat der vorhandenen Spritzgießmaschine mit einer entsprechenden selbst zu entwickelnden Rheologie-Messdüse, statt der üblichen Aggregatdüse versehen werden. Dadurch kann im Handbetrieb die Compound-schmelze durch eine Düse mit vordefiniertem Verhältnis der Düsenlänge zum Düsen-durchmesser bei einstellbaren Volumenströmen gepresst werden. Abhängig vom Material, dessen Temperatur und dem Volumenstrom wird sich ein bestimmter Hydraulikdruck im Spritzaggregat einstellen, um das Material durch die Messdüse zu drücken. Dieses rheologische Messprinzip kommt der Bestimmung des Fließverhaltens von Kunststoffschmelzen mit einem Kapillar-Rheometer nach [DIN 54811] sehr nah. Davon abweichend konnte hier jedoch aus Sicherheitsgründen aufgrund der außerordentlich hohen Drücke keine Messaufnehmer für den Massedruck und die Massetemperatur in Düsennähe angebracht werden. Der Massedruck wird deswegen durch den Hydraulikdruck und die Massetemperatur durch die maximale Aggregattemperatur in der letzten Zone des Spritzaggregats substituiert. Des Weiteren sieht die Norm folgende Punkte für den Messaufbau vor:

- Die Abmessungen des Prüfzylinders sind nicht vorgegeben. Ein Ausführungsbeispiel ist angegeben. "Andere Abmessungen sind zulässig."
- Die Bohrung am Ende des Zylinders muss durch eine auswechselbare Düse (Kapillare) abgeschlossen sein, die nicht über die Grundfläche des Zylinders hinausragen darf - im

hier angewendeten Fall besitzt das Spritzaggregat eine Düsenaufnahmenfassung, in die verschiedene Düsen eingeschraubt werden können. Diese ragen jedoch über den Zylinder hinaus. Der dadurch entstehende Fehler durch Temperaturungenauigkeiten muss toleriert werden.

- Auf die im Zylinder befindliche Schmelze kann auch über eine Schnecke der Prüfdruck aufgebracht werden: Diese Schnecke hat im Falle des Spritzaggregats eine Rückstromsperre, die ein Zurückfließen der Schmelze durch die Schneckenengeometrie unterbindet. Es können allerdings keine Aussagen zur Leckrate zwischen Zylinder und Rückstromsperre gemacht werden. Aufgrund der sehr hohen Viskosität ist jedoch von einer sehr kleinen Rückstrom-Leckrate auszugehen.
- Die Temperaturreglung des Zylinders im Bereich der Düse ist so auszulegen, dass Temperaturunterschiede von maximal ± 1 K und Temperaturschwankungen während der Messung von lediglich $\pm 0,5$ K auftreten. Zudem darf die Prüftemperatur der Masse nur um ± 1 K schwanken: Diese Forderungen sind innerhalb der Aggregatschnecke nicht einzuhalten und werden somit durch Mittelung mehrerer aufeinander folgender Messungen ausgeglichen.
- Der Prüfdruck ist mit einem geeigneten Messgerät auf ± 5 % genau zu bestimmen: Wie oben beschrieben, kann nur der Hydraulikdruck des Spritzaggregats zur Druckbestimmung herangezogen werden. Aufgrund der hier deutlich höheren Massedrucke gegenüber reinen Thermoplastschmelzen und der damit gegebenen kleineren Fehlerabweichung durch die Wandreibung des Kolbens im Zylinder wird dieser Fehler als tolerabel angesehen.
- Die Messung des Volumendurchsatzes kann aus der Vorschubgeschwindigkeit des Kolbens bestimmt werden: Diese erfolgt im Spritzaggregat durch einen installierten Positionsaufnehmer, dessen Daten aufgezeichnet werden.

7.1.1 Rheologie-Messdüse

Die Norm gibt sehr klare Forderungen bezüglich der Düsengeometrie und -auslegung vor:

- Innenoberflächen sollen feinstbearbeitet sein.
- Das Verhältnis von Düsenlänge zu Düsendurchmesser (L/D-Verhältnis) soll vorzugsweise etwa 30 betragen.
- Der Einlaufwinkel von Zylinder in die Düse soll 180° betragen.
- Bevorzugt werden Düsenquerschnitte mit einem Durchmesser von $D = 1$ mm.
- Die Abweichung des Düsendurchmessers darf maximal $\pm 0,005$ mm betragen.

Diese Düsenauslegung ist für hochgefüllte Graphit-Compounds nicht zweckmäßig. Um die erforderlichen Massedrucke klein zu halten und somit auch hochviskose Materialien bei geringeren Prüftemperaturen vermessen zu können, wurden insgesamt drei verschiedene Düsendurchmesser (2, 3 und 4 mm) festgelegt. Die nachfolgende Zeichnung zeigt die Geometrie der drei Rheologie-Messdüsen:

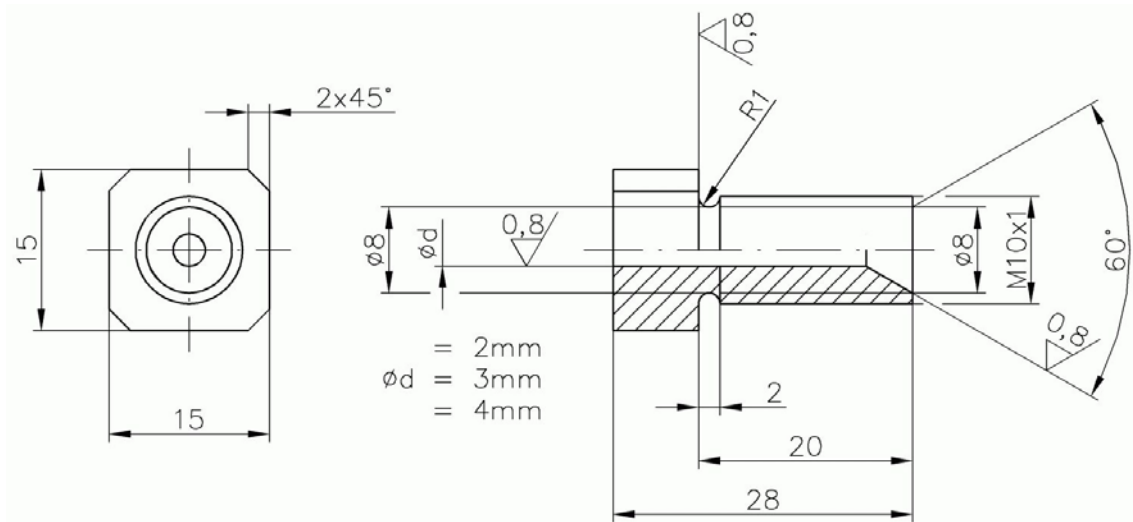


Abbildung 7.3: Zeichnung der Rheologie-Messdüsen

In Abbildung 7.3 ist zu erkennen, dass der Düseneinlauf entgegen den Vorgaben der Norm kegelförmig mit einem Winkel von 60 ° ausgeführt ist. Diese Veränderung wurde aufgrund zuvor gemachter Erfahrungen bei der Auslegung des Extrusionswerkzeuges am Doppelschneckenextruder vorgenommen, um den Druckabfall im Bereich des Düseneinlaufs zu verringern und damit einen insgesamt geringeren Massedruck-Bedarf zu erreichen. Aus gleichem Grunde wurde zudem das L/D-Verhältnis dieser Düsen deutlich kleiner gehalten als der empfohlene Vorgabewert von 30. Im Einzelnen haben die L/D-Verhältnisse der drei Düsen folgende Werte:

- Düse mit \varnothing 2 mm - L/D = 11,40
- Düse mit \varnothing 3 mm - L/D = 7,89
- Düse mit \varnothing 4 mm - L/D = 6,13

Diese drei Düsen können in eine Rheologiedüsenfassung eingeschraubt werden, die wiederum in das Spritzaggregat einzuschrauben ist. Die Rheologiedüsenfassung orientiert sich dabei in ihrer Konstruktion deutlich an der Standard-Spritzaggregatdüse des Herstellers.

Die folgenden Abbildungen stellen die selbst entwickelten Rheologie-Messdüsen sowie die Düsenfassung dar:



Abbildung 7.4: Foto der Rheologie-düsenfassung (rechts) mit drei Düsen (Durchmesser: 4 – 3 – 2 mm)

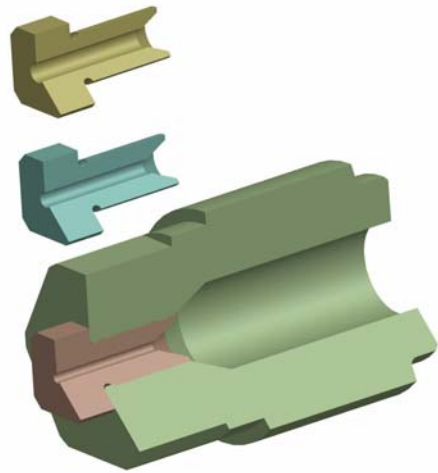


Abbildung 7.5: Aufgeschnittene Rheologiedüsenfassung mit den drei Düsen verschiedenen Querschnitts

Es ist ersichtlich, dass diese konstruktive Auslegung der Rheologiedüse deutliche Abweichungen zur Norm hat, jedoch werden diese Änderungen als zwingend erforderlich angesehen, um das zu vermessende hochgefüllte Graphit-Compound mit realisierbaren Massedrücken durch die Düsen zu pressen.

7.1.2 Datenaufnahme

Zur Aufnahme der rheologischen Messdaten wurde ein eigenes Messprogramm mit LabView entwickelt. Das Programm zeichnet die Messwerte des Spritzaggregatdrucks und der Schneckenposition hundert Mal pro Sekunde auf, wobei zur Verringerung der Messdaten-größe nur die Zeitintervalle aufgezeichnet werden, in denen das Compound durch die Messdüse gepresst wird. Das Gesamt-Zeitintervall einer jeden Messung wurde wie im Spritzgießprozess üblich (siehe Kapitel 6) auf 18 Sekunden festgelegt, wobei das Mess-Zeitintervall zur Datenaufnahme innerhalb dieser Zeitspanne beliebig lang gewählt werden kann. Es ist jedoch zu beachten, dass die Restzeit zwischen Mess- und Gesamt-Zeitintervall noch lang genug ist, um die notwendige Compoundmasse für den nächsten Messzyklus aufzudosieren. In der Praxis hat sich für Messungen mit geringen Volumenströmen eine maximale Messzeit von 10 Sekunden und demzufolge eine Restzeit von 8 Sekunden zum Aufdosieren bewährt.

Um dem Prüfer den Start des nächsten Mess-Zeitintervalls (alle 18 Sekunden) anzuzeigen, wird in der Programmoberfläche eine Ampel dargestellt. Während des Zeitintervalls, in dem keine Messdatenaufnahme erfolgt, steht die Ampel auf Rot. Zwei Sekunden vor Beginn der Messung springt die Ampel auf Gelb und schließlich im Mess-Zeitintervall auf Grün. Auf

diese Weise kann der Prüfer durch Beobachten der Programmoberfläche die genauen Messintervalle einhalten, wobei zwischen den Maschinentasten < Schnecke vorfahren > und < Spritzaggregat aufdosieren > umgeschaltet werden muss.

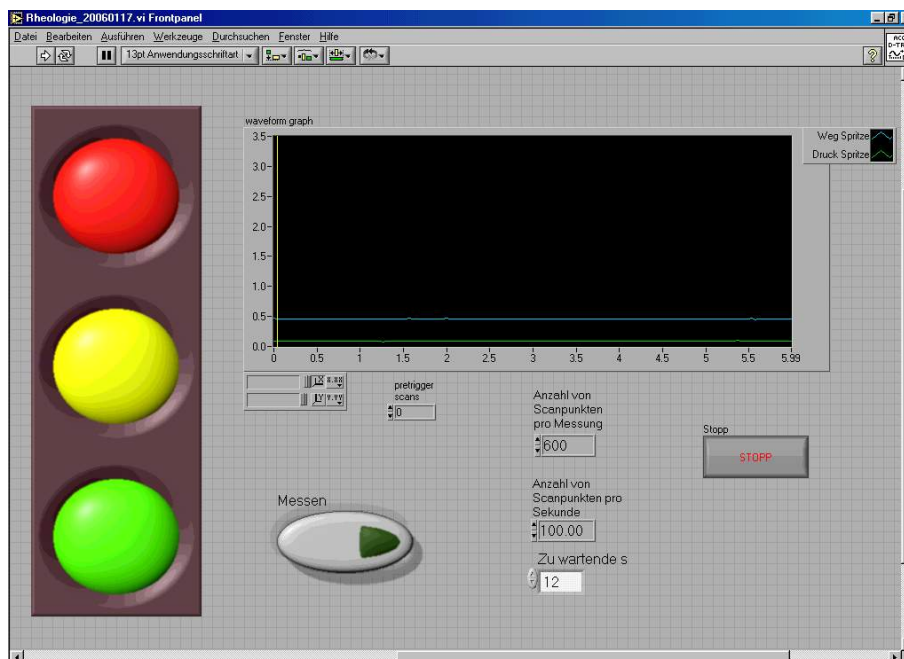


Abbildung 7.6: Screenshot der Messprogramm-Oberfläche mit Ampellichtern zur zeitgenauen Maschinensteuerung

7.1.3 Messablauf

Nach Montage der Rheologiedüsenfassung und der entsprechenden Messdüse am Spritzaggregat kann diese zur rheologischen Vermessung des Standard-Compoundmaterials verwendet werden. Als Compoundmaterial wurde dabei das aus der gleichen Produktionscharge stammende Material, wie es schon in Kapitel 6 für die Spritzgießverarbeitung zu Bipolar-Halbplatten verwendet wurde, zur Untersuchung herangezogen.

Die rheologische Untersuchung an der Spritzgießmaschine läuft nicht im Automatik-Modus, sondern im Handbetrieb der Maschine ab. Die Funktion < Spritzaggregat aufdosieren > läuft unter den gleichen Prozessparametern wie im Spritzgießprozess ab, um möglichst identische Aufschmelzbedingungen zu erreichen. Zu diesen Parametern gehören:

- Aufdosiervolumen: 70 cm³
- Drehzahl der Schnecke: 60 1/min
- Staudruck: 50 bar

In der Funktion < Schnecke vorfahren > kann die Vorschubgeschwindigkeit der Schnecke und damit der Volumenstrom vorgegeben werden. Durch Festlegung des Volumenstroms bei definierter Düsengeometrie ergibt sich ein notwendiger Massedruck, um das Compound durch die Düse zu drücken. Dieser Massedruck wurde nicht gemessen, sondern durch den

maschinenseitig bestimmten Einspritzdruck substituiert. Dieser Einspritzdruck ergibt sich aus dem Hydraulikdruck des Spritzaggregates multipliziert mit dem Übersetzungsverhältnis aus Hydraulikzylinderquerschnitt zu Schneckenquerschnitt. Dieser berechnete Massedruck soll im Folgenden als Massedruck^(*) bezeichnet werden. Mit Hilfe der Wertepaare aus erreichtem Volumenstrom und benötigtem Massedruck^(*) können die Fließeigenschaften gemäß [DIN 54811] - Verfahren A bestimmt werden.

Daneben kann im Handbetrieb noch der maximale Aggregatdruck eingestellt werden. Dieser wurde auf einen ausreichend großen Wert von 2000 bar gesetzt, damit dieser nicht die Messung begrenzt und damit verfälscht.

Die eingestellten Volumenströme orientierten sich an der Stranggeschwindigkeit in der Spritzgießdüse mit einem Durchmesser von 8 mm für einen Volumenstrombereich von 100 - 500 cm³/s und werden nach folgender Formel berechnet:

$$Q_i = A_{\text{Düse, i}} \cdot v_{\text{Düse}} \quad (\text{Gl. 7.2})$$

Dabei ist:

Q_i : einzustellender Volumenstrom in Abhängigkeit vom Düsendurchmesser [cm³/s]

$A_{\text{Düse, i}}$: Düsenquerschnittsfläche [cm²]

$v_{\text{Düse}}$: Stranggeschwindigkeit des Compounds in der Düse [cm/s]

Die folgende Tabelle zeigt die zur Untersuchung eingestellten Volumenströme der jeweiligen Messdüsen (der Düsendurchmesser von 8 mm gilt dabei für die Spritzgießdüse):

Tabelle 7.1: Aufstellung der für die jeweilige Messdüse eingestellten Volumenströme während der rheologischen Untersuchung

		Düsen- querschnitts- fläche [mm²]	eingestellter Volumenstrom [cm³/s]				
Düsen-Ø [mm]	8	50,27	100	200	300	400	500
	2	3,14	6	13	19	25	32
	3	7,07	14	28	42	56	70
	4	12,57	25	50	75	100	125
Stranggeschwindigkeit in der Düse [cm/s]			198,94	397,89	596,83	795,77	994,72

Nach Befüllung des Vorratstrichters mit dem Compound-Granulat und Aufheizung des Spritzaggregats auf das gewünschte Temperaturprofil kann das Compound im Spritzaggregat aufdosiert und durch die Messdüse gepresst werden. Vor Beginn der Messung wird mehrfach Compoundmaterial aufdosiert und wieder herausgepresst, damit das während der Aufheizphase im Spritzaggregat befindliche Compound, welches durch die langandauernde, thermische Belastung stark beansprucht ist, nicht zur Messung herangezogen wird. Nach dem Start der Messung kann der Prüfer sich, wie in Kapitel 7.1.2 beschrieben, an der Programmoberfläche orientieren.

Für jeden Messpunkt wurden mindestens zehn Messungen durchgeführt und die Werte aus mindestens fünf Einzelmessungen gemittelt, um den aggregattemperatur-, düsendurchmesser- und volumenstromabhängigen Massedruck (umgerechnet) zu ermitteln.

Zur Bestimmung des Fließverhaltens der Compoundschmelze wurden unter diesen Voraussetzungen zwei Messreihen gefahren:

Die erste Messreihe wurde bei einer festen maximalen Spritzaggregattemperatur von 340 °C (Einstellwerte der Aggregatzonen siehe Diagramm 6.4) mit drei verschiedenen Messdüsen (2 - 3 - 4 mm Durchmesser) und den in Tabelle 7.1 aufgeführten Volumenströmen durchgeführt. Diese Messreihe dient gemäß [DIN 54811] der Ermittlung des Druckabfalls durch die Ein- und Auslaufströmung des Düsenkanalquerschnitts.

Die zweite Messreihe dient zur Ermittlung der temperaturabhängigen Fließfähigkeits-Kennwerte, mit denen auf die rheologischen Eigenschaften der Compoundschmelze geschlossen werden kann. Dazu wurde diese bei verschiedenen Aggregattemperaturen im Bereich zwischen 310 - 360 °C, wie schon für die Untersuchung des Spritzgießprozesses verwendet (siehe Diagramm 6.4), durch die Messdüse mit 2 mm Durchmesser und den für diese Düse festgelegten Volumenströmen gepresst.

7.1.4 Messergebnisse

Wie zuvor beschrieben, wurde jeder Messpunkt mindestens zehn Mal vermessen, wobei pro Sekunde einhundert Wertepaare zur Schneckenposition und Prüfdruck aufgenommen wurden. Aus diesen Wertepaaren wurden mindestens fünf Messungen gemittelt, um den durchschnittlichen Prüfdruck- und Volumenstrom-Verlauf in Abhängigkeit von der Aggregattemperatur und dem Düsendurchmesser zu bestimmen.

Das nachfolgende Diagramm 7.1 zeigt den Verlauf des berechneten Massedrucks und des Volumenstroms bei einer Aggregattemperatur von 340 °C, einem Messdüsendurchmesser von 2 mm (L/D-Verhältnis: 11,4) und einem vorgegebenen Volumenstrom von 32 cm³/s:

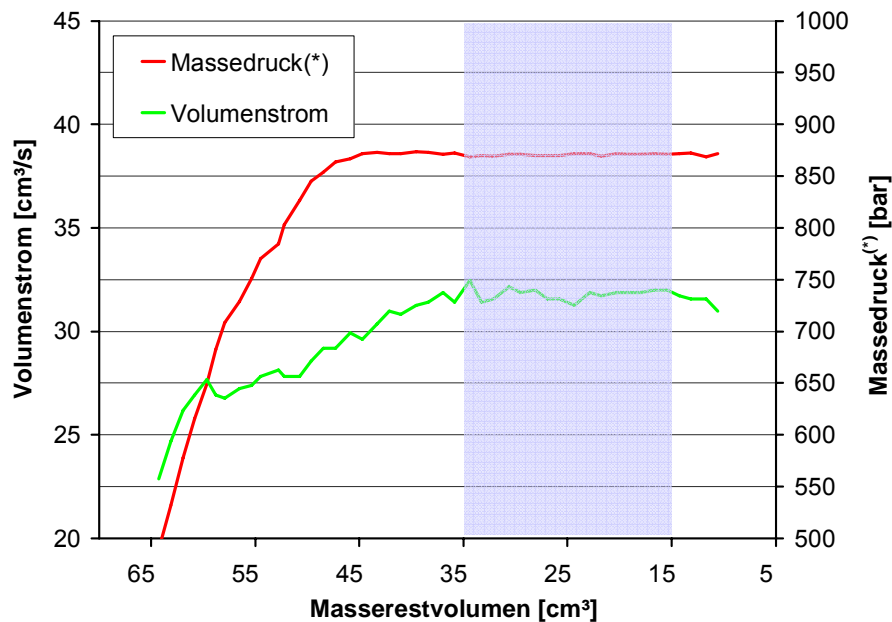


Diagramm 7.1: Darstellung des Massedruck^(*)- und Volumenstrom-Verlaufs in Abhängigkeit des Masserestvolumens bei einer Aggregattemperatur von 340 °C, einem eingestellten Volumenstrom von 32 cm³/s und einem Messdüsendurchmesser von 2 mm

Es ist deutlich zu erkennen, wie sich der Massedruck^(*) und der Volumenstrom mit abnehmendem Masserestvolumen über der Messzeit aufbauen, bis sich konstante Werte ergeben. Zur Ermittlung des volumenstromabhängigen Massedrucks^(*) ist es wichtig, nur den Bereich konstanter Werte zu betrachten. Dieser wird im Gebiet eines Masserestvolumens von 35 - 15 cm³ definiert (im Diagramm 7.1 hellblau hinterlegt), da in allen Messungen in diesem Gebiet konstante Werte für den Massedruck^(*) und den Volumenstrom vorlagen.

Aus der Messreihe 1 ergaben sich demzufolge volumenstromabhängige Kurven für den Massedruck^(*) - bezogen auf den Messdüsendurchmesser - die alle bei einer konstanten maximalen Aggregattemperatur von 340 °C ermittelt wurden. Aufgrund der nur sehr kurzen Messzeit konnten mit der Ø 4 mm Messdüse nur drei Messungen für die geringeren Volumenströme vollzogen werden. Es zeigte sich hierbei, dass sich innerhalb der kurzen Messzeiten bei den beiden höheren Volumenstromvorgaben keine konstanten Werte für den Massedruck^(*) und den Volumenstrom im definierten Bereich zwischen 35 - 15 cm³ Masserestvolumen einstellten.

Das nachstehende Diagramm 7.2 zeigt die Messergebnisse der Messreihe 1:

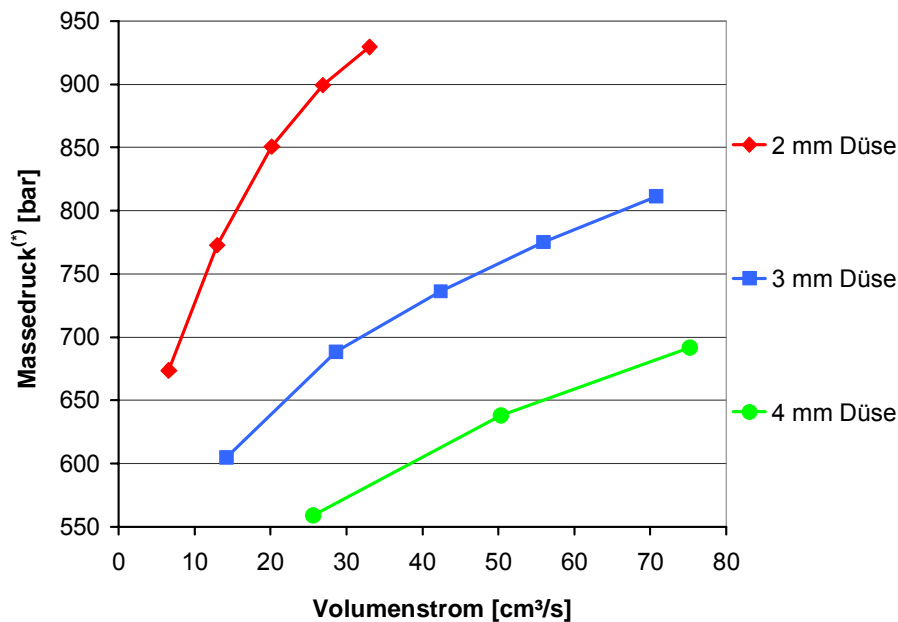


Diagramm 7.2: Messreihe 1 - Darstellung des volumenstromabhängigen Massedrucks^(*) für die drei Rheologie-Messdüsen bei einer konstanten Spritzaggregat-Temperatur von 340 °C

Die zweite Messreihe liefert Ergebnisse zum temperaturabhängigen Verlauf des Massedrucks^(*) über verschiedene Volumenströme. Für diese Messung kam ausschließlich die Messdüse mit einem Durchmesser von 2 mm und einem L/D-Verhältnis von 11,40 zum Einsatz. Das betrachtete Temperaturfenster zwischen 310 - 360 °C ist aufgrund der spritzgießtechnischen Notwendigkeit knapp gehalten, da bei geringeren Temperaturen die Compoundschmelze zu schnell in der Werkzeugkavität erstarren und höhere Temperaturen den Binder durch Polymerkettenabbau zu stark belasten würde.

Das Diagramm 7.3 zeigt die volumenstromabhängigen Massedrucke^(*) mit verschiedenen Aggregattemperaturen als Parameter. Es ist zu beachten, dass für die weitere Auswertung nicht die voreingestellten Werte für den Volumenstrom, sondern die gemittelten Werte aus den Messungen herangezogen wurden:

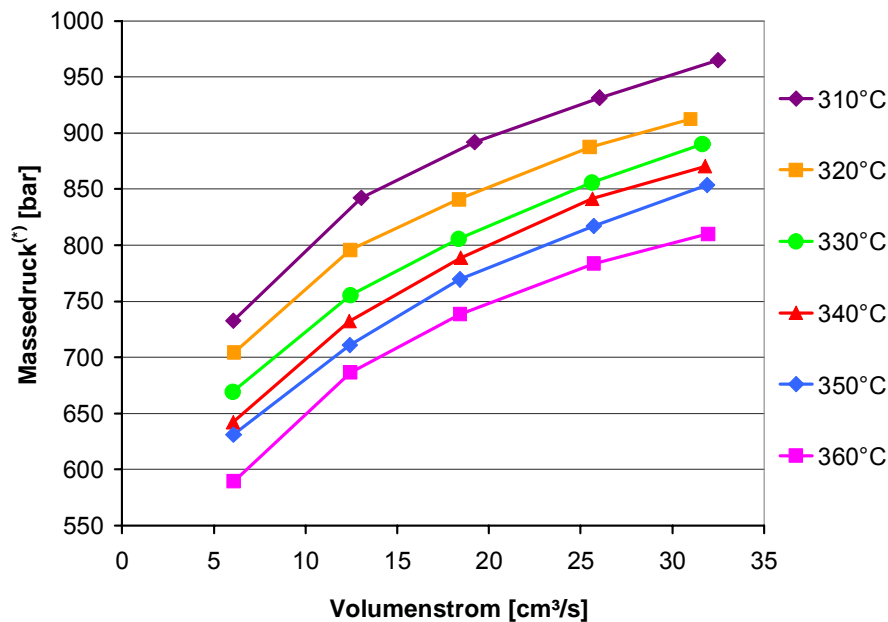


Diagramm 7.3: Messreihe 2 - Darstellung der volumenstromabhängigen Massedrucke^(*) für die Ø 2 mm Messdüse mit verschiedenen Aggregattemperaturen als Parameter

7.2 Datenauswertung

Mit den in den Messreihen eins und zwei ermittelten Massedruck^(*)-Verläufen in Abhängigkeit des jeweiligen Volumenstromes und Düsendurchmessers können die rheologischen Eigenschaften des hochgefüllten Graphit-Compounds bestimmt werden. Dazu müssen zunächst die Daten der ersten Messreihe analysiert werden, um die Druckverluste durch die Ein- und Auslaufströmung der Düsen zu ermitteln. Sind diese bekannt, kann aus den Messergebnissen der zweiten Messreihe auf die Viskosität in Abhängigkeit von der Aggregattemperatur geschlossen werden.

7.2.1 Messreihe 1 - Verschiedene Düsengeometrien

Nach [DIN 54811] kann unter Zugrundelegung der Versuchsergebnisse aus der ersten Messreihe die scheinbare Schergeschwindigkeit und die scheinbare Schubspannung wie folgt berechnet werden:

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^3} \quad (\text{Gl. 7.3})$$

$\dot{\gamma}_{ap}$: scheinbare Schergeschwindigkeit [1/s]

Q: Volumenstrom [cm³/s]

D: Düsendurchmesser [cm]

$$\tau_{ap} = \frac{p}{4} \cdot \frac{D}{L} \quad (\text{Gl. 7.4})$$

τ_{ap} : scheinbare Schubspannung [N/mm²]

p: Massedruck^(*) [N/mm²] - (1 bar = 0,1 N/mm²)

D: Düsendurchmesser [cm]

L: Länge der Düse [cm]

Auf Basis der scheinbaren Schergeschwindigkeit und der scheinbaren Schubspannung mit den Ergebnissen der ersten Messreihe (Diagramm 7.2) lässt sich nach (Gl. 7.1) eine "angenommene Viskosität" bestimmen und in der üblichen doppellogarithmischen Form wie folgt darstellen:

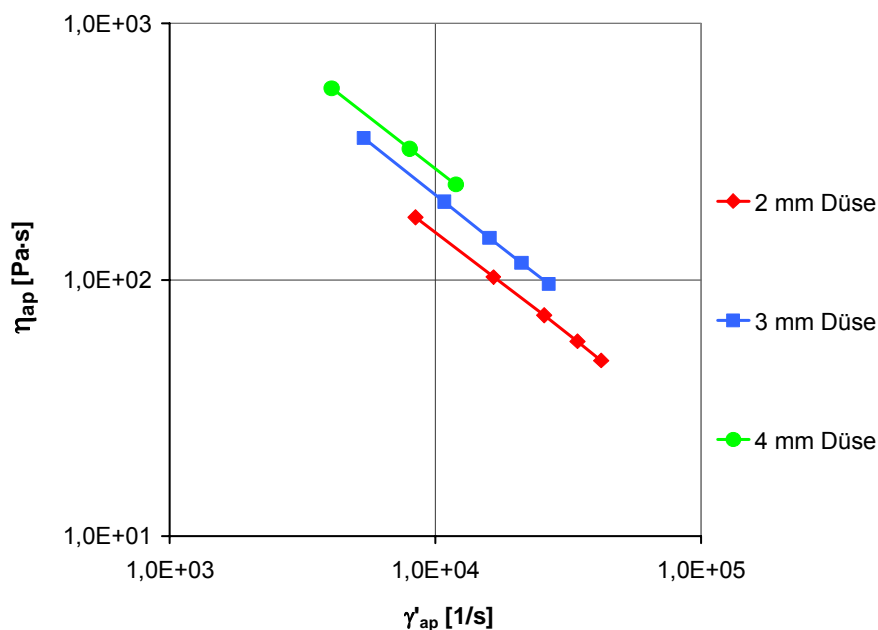


Diagramm 7.4: Gegenüberstellung der "Scheinbaren Viskositäten" zur scheinbaren Schergeschwindigkeit

Hier ist zu erkennen, dass der Verlauf der "scheinbaren Viskosität" für jede Düse individuell verläuft, obwohl alle Messungen mit nur einem Compoundmaterial bei einer vorgegebenen Temperatur abliefen. Dieses Ergebnis ist damit zu erklären, dass hierbei noch nicht der Druckverlust durch die Ein- und Auslaufströmung sowie der korrigierte Schergeschwindigkeitsverlauf im Düsenquerschnitt berücksichtigt wurden. Durch das in [DIN 54811] beschriebene Korrektionsverfahren nach *Bagley*, zur Ermittlung der wahren Schubspannung, werden diese wichtigen Einflüsse berücksichtigt. Dazu werden die logarithmierten Prüfdrücke aller drei Düsen mit ihren spezifischen L/D-Verhältnissen in Abhängigkeit der logarithmierten scheinbaren Schergeschwindigkeiten in einem Diagramm aufgetragen. Aus den dabei entstehenden Geraden kann durch Ermittlung der Geradengleichung der Prüfdruck als Funktion der scheinbaren Schergeschwindigkeit für die verschiedenen L/D-Verhältnisse der Düsen beschrieben werden. Siehe dazu das folgende Diagramm 7.5:

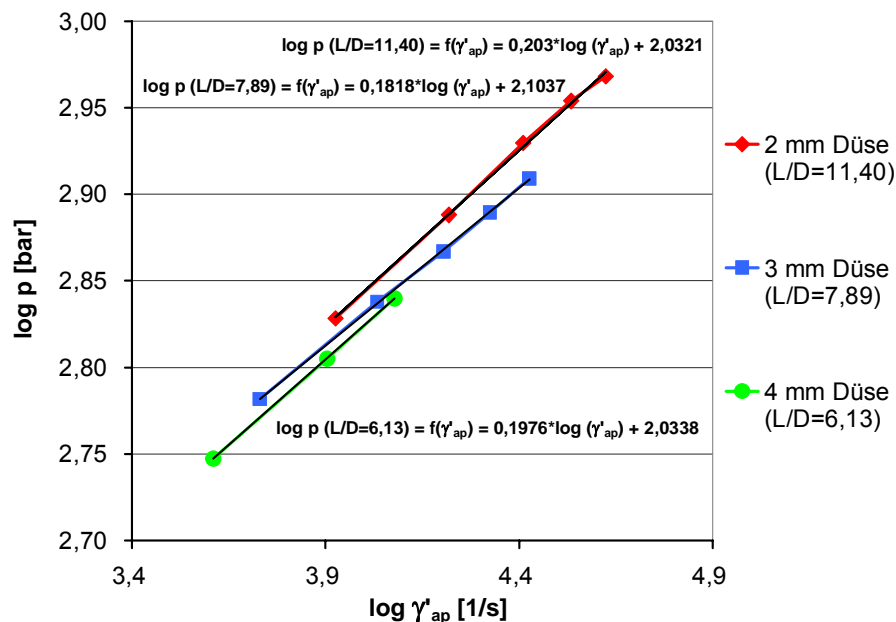


Diagramm 7.5: Aufstellung der logarithmierten Prüfdrücke über die logarithmierten Schergeschwindigkeiten der drei Düsen mit Ausgleichsgeraden und deren Geradenfunktion

Aus diesen Geradenfunktionen lassen sich nun die Prüfdrücke in Abhängigkeit der L/D-Verhältnisse für verschiedene scheinbare Schergeschwindigkeiten bestimmen und wiederum in einem Diagramm gegenüberstellen. Die dabei entstehenden Geraden werden auch als *Bagley-Geraden* bezeichnet. Das nachstehende Diagramm 7.6 zeigt die hier entstehenden *Bagley-Geraden* und deren Geradengleichungen:

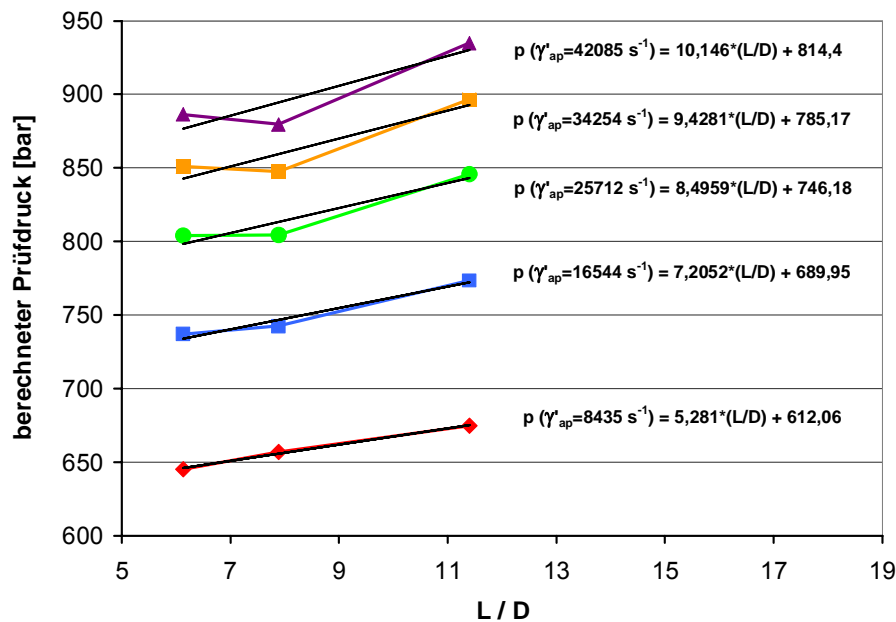


Diagramm 7.6: Aufstellung der berechneten Prüfdrücke zum L/D-Verhältnis der Messdüsen mit Ausgleichgeraden und deren Geradengleichung

Es ist zu erkennen, dass sich für größere scheinbare Schergeschwindigkeiten Abweichungen von den Geraden ergeben. Laut Norm soll dies bei der Benutzung von Düsen mit langen Kapillaren vorkommen können, so dass in diesem Fall nur die Werte von Düsen mit kürzeren Kapillaren heranzuziehen sind. Da die hier verwendeten Düsen aus den zuvor genannten Gründen eher kurze Kapillaren aufweisen, ist ein Einfluss der Kapillarlängen eher unwahrscheinlich. Vielmehr sind die Abweichungen mit Extrapolationsfehlern aufgrund der lediglich drei vorhandenen Messungen mit der $\varnothing 4$ mm Messdüse zurückzuführen. Nur weitergehende Untersuchungen mit kleineren Düsenquerschnitten ($\varnothing 2 - 3$ mm) und variierten Düsen-Kapillarlängen können genauere Aussagen dazu machen.

Im Rahmen dieser Untersuchung sollen die Ausgleichsgeraden als die zu findenden *Bagley-Geraden* herangezogen werden.

Der Ordinaten-Achsenabschnittswert der *Bagley-Geraden* entspricht dem Wert des Druckabfalls (p_c) durch die Ein- und Auslaufströmung der Messdüse. Dieser Druckabfall kann in einem Diagramm über der scheinbaren Schergeschwindigkeit dargestellt werden, wobei es sehr zweckdienlich ist, dem Druckabfall auch die Prüfdrücke der Messdüsen gegenüberzustellen. Das Diagramm 7.7 zeigt dazu den Druckabfall und die Prüfdrücke über der scheinbaren Schergeschwindigkeit:

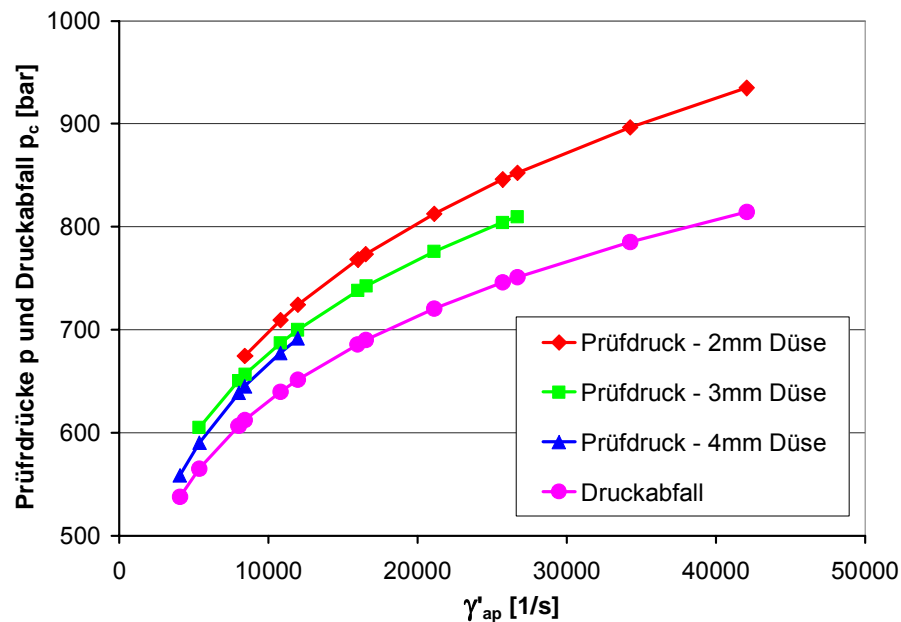


Diagramm 7.7: Darstellung des Druckabfalls p_c und der Prüfdrücke der drei Messdüsen gegenüber der scheinbaren Schergeschwindigkeit

Entscheidend zur Ermittlung der Viskosität ist die Differenz aus Prüfdruck und Druckabfall, welche anhängig vom Düsenquerschnitt und der Länge der Düsenkapillare ist.

Da der Druckabfall p_c nun bekannt ist, kann mit dem Korrektungsverfahren nach *Bagley* die wahre Schubspannung τ nach folgender Formel bestimmt werden:

$$\tau = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{p - p_c}{\frac{L}{D}} \right) \quad (\text{Gl. 7.5})$$

- τ : wahre Schubspannung [N/mm²]
- p : Prüfdruck [N/mm²] - (1 bar = 0,1 N/mm²)
- p_c : Druckabfall [N/mm²] - (1 bar = 0,1 N/mm²)
- L : Länge der Düse [cm]
- D : Düsendurchmesser [cm]

Der Wert der wahren Schubspannung kann auch aus den *Bagley-Geraden* ermittelt werden, da die Steigung der Geraden (siehe Diagramm 7.6) der vierfachen wahren Schubspannung τ entspricht.

Mit Kenntnis der wahren Schubspannung kann diese als Funktion der scheinbaren Schubspannung in einem Diagramm aufgetragen werden:

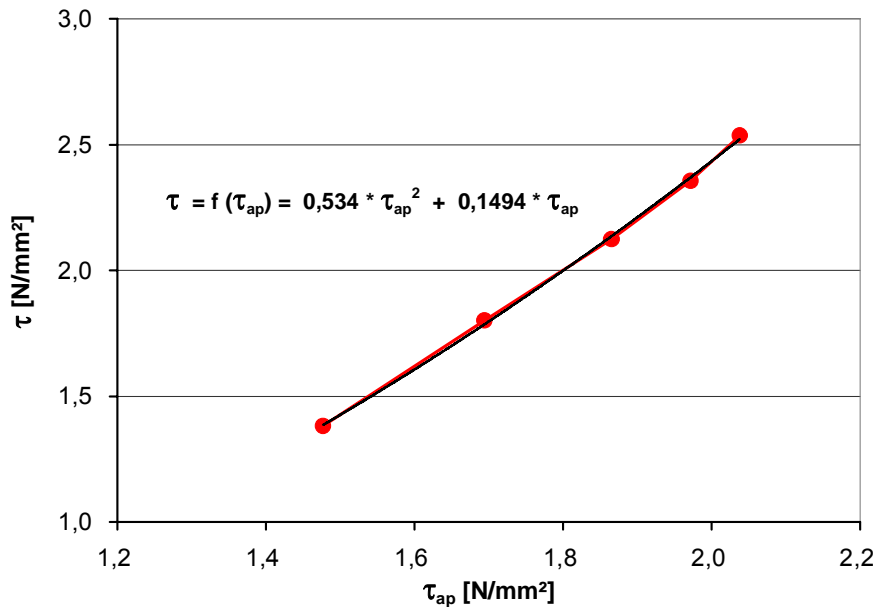


Diagramm 7.8: Gegenüberstellung der wahren Schubspannung als Funktion der scheinbaren Schubspannung für die Ø 2 mm Messdüse (L/D-Verhältnis = 11,4) mit Ausgleichskurven-Funktion

Die Ausgleichskurven-Funktion beschreibt den Zusammenhang der wahren zur scheinbaren Schubspannung für die gegebene Messdüse mit 2 mm Durchmesser:

$$\tau = f(\tau_{ap}) = 0,534 \cdot \tau_{ap}^2 + 0,1494 \cdot \tau_{ap} \quad (\text{Gl. 7.6})$$

Die Berechnung der wahren Schubspannung aus den Werten der scheinbaren Schubspannung berücksichtigt den Druckabfall durch die Ein- und Auslaufströmungen. Da die Ø 2 mm Messdüse auch in Messreihe 2 verwendet wurde, kann die Umrechnungsfunktion nach (Gl. 7.6) dazu dienen, die wahren Schubspannungen im Rahmen der zweiten Messreihe zu ermitteln.

Als nächstes wird nach Norm die logarithmierte scheinbare Schergeschwindigkeit $\log \gamma'_{ap}$ als Funktion der logarithmierten wahren Schubspannung $\log \tau$ in einem Diagramm aufgetragen. Ein solches Diagramm wird auch als Fließkurve $\gamma'_{ap} = f(\tau)$ bezeichnet:

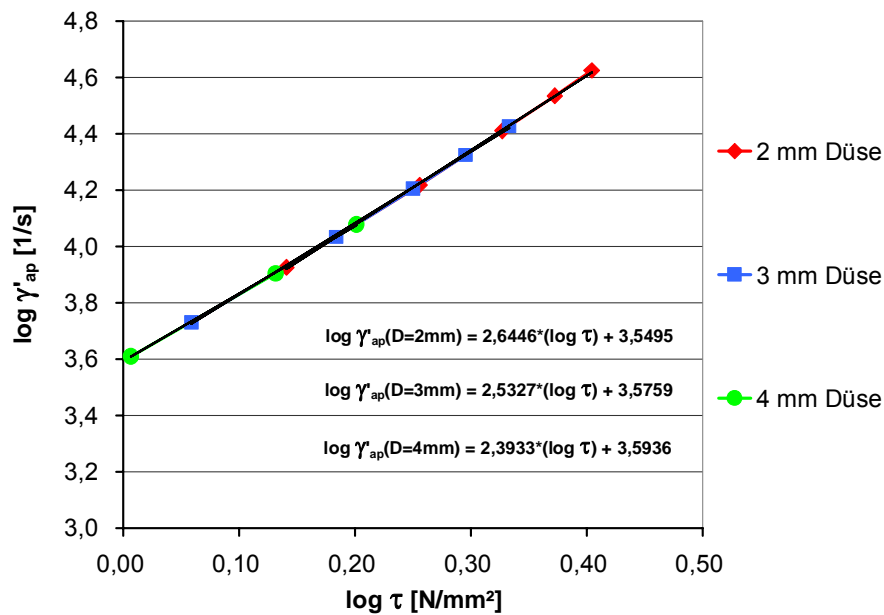


Diagramm 7.9: Fließkurve der logarithmierten scheinbaren Schergeschwindigkeit als Funktion der logarithmierten wahren Schubspannung mit Ausgleichsgeradengleichungen

Mit dem Korrektionsverfahren nach *Rabinowitsch* [DIN54811] zur Ermittlung der wahren Schergeschwindigkeit kann diese nach folgender Formel ermittelt werden:

$$\gamma' = \frac{\gamma'_{ap}}{4} \cdot \left(3 + \frac{d \log \gamma'_{ap}}{d \log \tau} \right) \quad (\text{Gl. 7.7})$$

γ' : wahre Schergeschwindigkeit [1/s]

γ'_{ap} : scheinbare Schergeschwindigkeit [1/s]

τ : wahre Schubspannung [N/mm²]

Der Quotient $d \log \gamma'_{ap} / d \log \tau$ entspricht dabei den Steigungen der in Diagramm 7.9 dargestellten Fließkurven.

Mit Kenntnis der wahren Schubspannung und der wahren Schergeschwindigkeit können diese als Fließkurve in einem Diagramm in der üblichen doppellogarithmierten Form dargestellt werden:

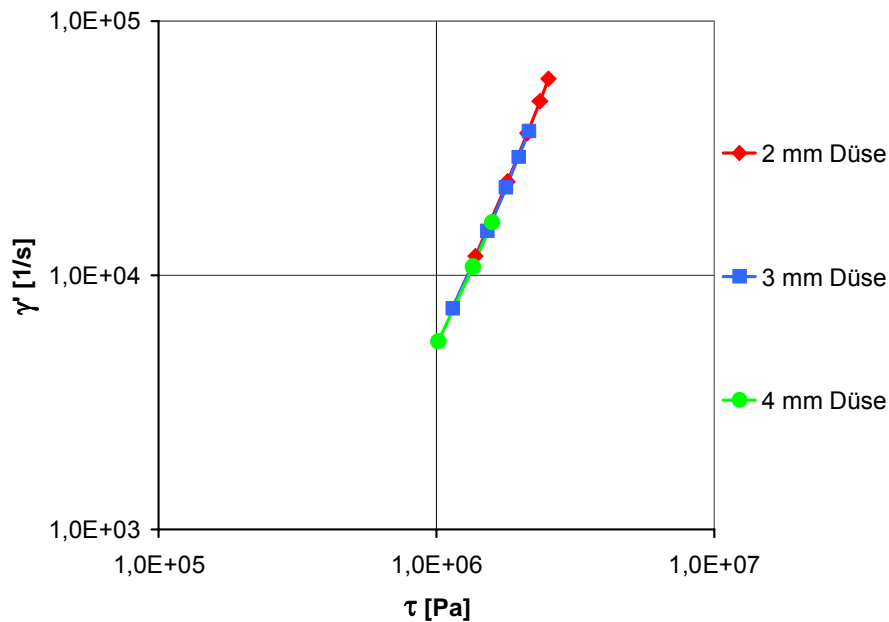


Diagramm 7.10: Fließkurve $\gamma' = f(\tau)$ eines hochgefüllten Graphit-Compounds bei unterschiedlichen Messdüsengeometrien

Neben der Fließkurve kann nun auch die Viskosität des hochgefüllten Graphit-Compounds, welche sich aus (Gl. 7.1) berechnen lässt, als Funktion der wahren Schergeschwindigkeit in einem doppellogarithmierten Diagramm aufgetragen werden:

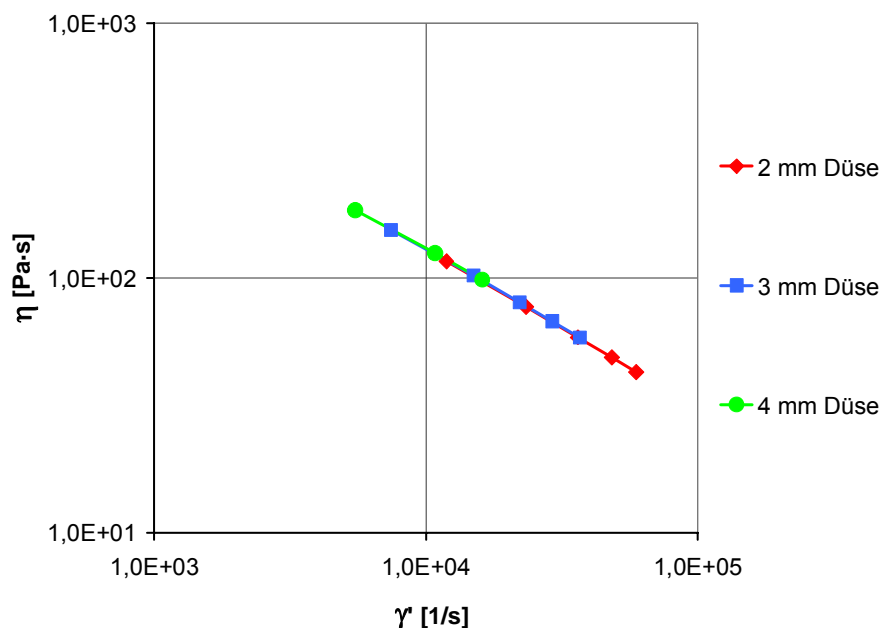


Diagramm 7.11: Viskositätskurve $\eta = f(\gamma')$ eines hochgefüllten Graphit-Compounds bei unterschiedlichen Messdüsengeometrien

Die Ergebnisse der ersten Messreihe weisen in deutlichem Maße das strukturviskose Verhalten der Graphit-Compoundschmelze auf (absinkende Viskosität mit höherer Schergeschwindigkeit). Der Vergleich von Diagramm 7.4 mit Diagramm 7.11 zeigt, dass der Verlauf der Viskosität nach Ermittlung des Druckverlustes durch die Ein- und Auslaufströmungen

und Anwendung des Korrektionsverfahren nach *Rabinowitsch*, zur Bestimmung der wahren Schergeschwindigkeit, unabhängig von der Messdüsengeometrie, entlang einer gemeinsamen Geraden verläuft. Dieses Ergebnis ist wichtig, da die Viskosität richtigerweise nicht von einem variierenden L/D-Verhältnis der Messdüse abhängen darf.

7.2.2 Messreihe 2 - Variation der Spritzaggregattemperaturen

In der zweiten Messreihe, bei der nur eine Messdüse von 2 mm Durchmesser und einem L/D-Verhältnis von 11,4 zum Einsatz kam, soll die Temperaturabhängigkeit der Viskosität untersucht werden. Der vergleichsweise kleine Messbereich zwischen 310 °C und 360 °C entspricht dabei den in der Praxis interessanten Temperatureinstellungen des Spritzaggregates. Bei kleineren Temperaturen sind die erreichbaren Fließweglängen zur vollständigen Füllung der Kavität einer Bipolar-Halbplatte nicht ausreichend. Höhere Temperaturen würden den Binder im Compound zu stark belasten und fallen somit auch aus dem Rahmen des zur Untersuchung interessanten Temperaturbereiches.

Mit den in Diagramm 7.3 dargestellten Messwertepaaren dieser Messreihe können die wahren Schubspannungen mittels der Umrechnungsformel (Gl. 7.6) direkt bestimmt werden. Mit Kenntnis der wahren Schubspannungen können durch das Korrektionsverfahren von *Rabinowitsch* und Anwendung der (Gl. 7.7) auch die wahren Schergeschwindigkeiten ermittelt und beide in einer Fließkurve und der Viskositätskurve dargestellt werden:

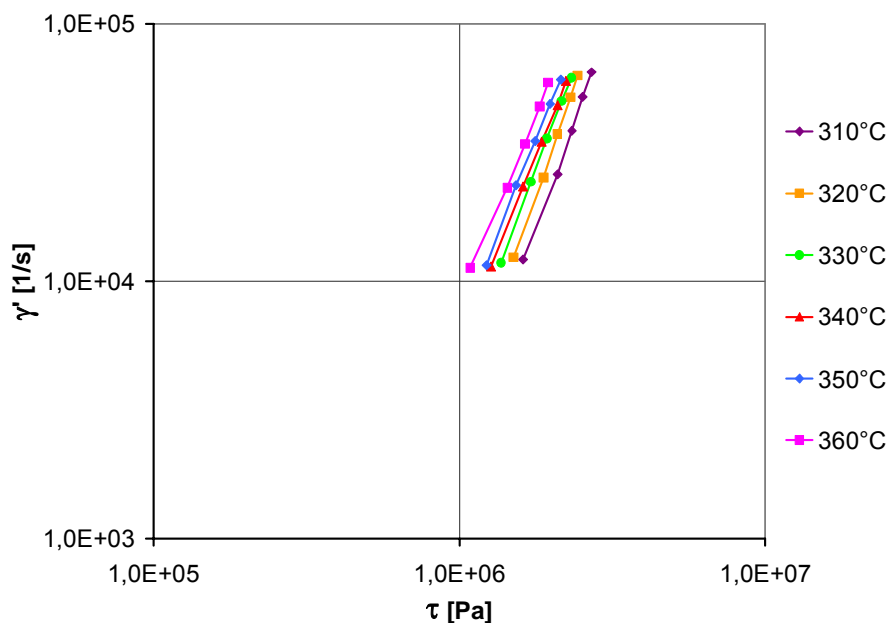


Diagramm 7.12: Fließkurve $\gamma' = f(\tau)$ eines hochgefüllten Graphit-Compounds bei unterschiedlichen Aggregattemperaturen

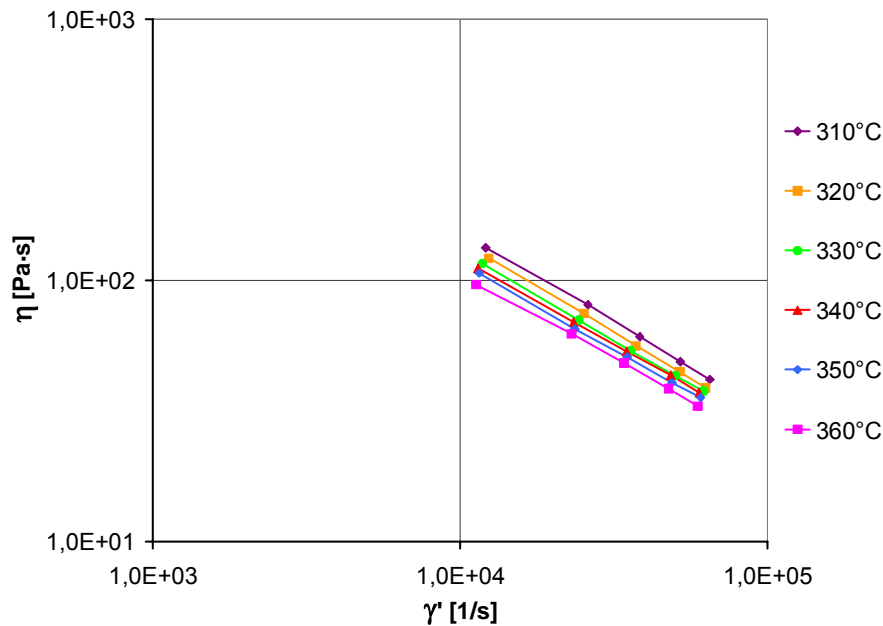


Diagramm 7.13: Viskositätskurve $\eta = f(\gamma')$ eines hochgefüllten Graphit-Compounds bei unterschiedlichen Aggregattemperaturen

Auch wenn der untersuchte Temperaturbereich zwischen 310 - 360 °C sehr knapp ausfällt, ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Compounds zu erkennen. Ein weiter gefasster Temperaturbereich wird durch die Verarbeitungsanforderungen eingeschränkt. Zudem muss beachtet werden, dass Spritzaggregat-Temperaturen von bis zu 360 °C, auch wenn diese nur für einen kurzen Zeitraum auf das Material einwirken, als obere Grenze des werkstofftechnisch Vertretbaren anzusehen sind.

7.3 Vergleich und Beurteilung der Messergebnisse

Um die Ergebnisse der Viskositätsbestimmung an hochgefüllten Graphit-Compounds aus den Kapiteln 7.2.1 und 7.2.2 in einen Zusammenhang mit bekannten Werten aus der Kunststofftechnologie zu bringen, sollen diese mit der Viskosität des reinen, als Binder im Compound verwendeten, Polypropylens gegenübergestellt werden. Hierbei muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die rheologischen Ergebnisse nicht direkt miteinander verglichen werden können, da diese mit deutlich unterschiedlichen Messverfahren bestimmt wurden:

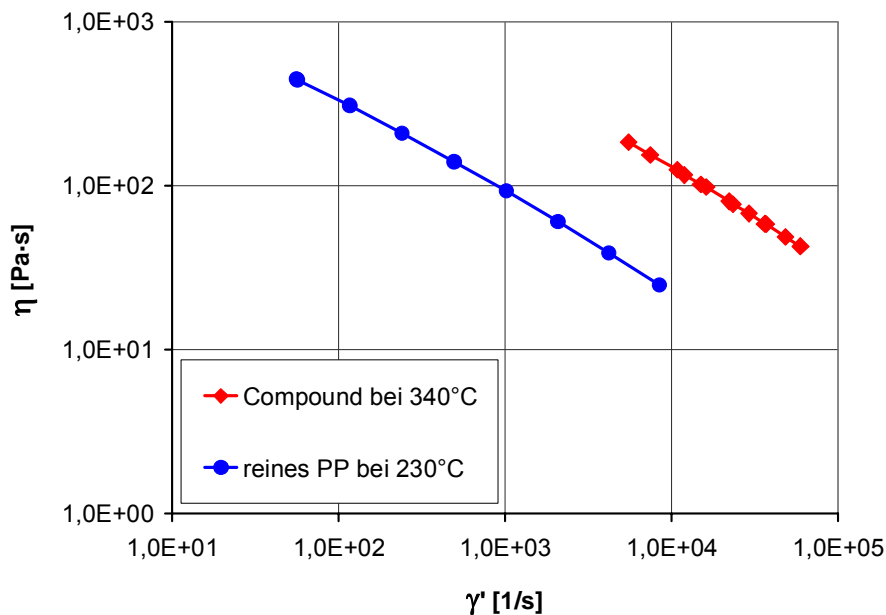


Diagramm 7.14: Gegenüberstellung der Viskositätskurve $\eta = f(\gamma')$ von reinem Polypropylen bei 230 °C und den rheologischen Untersuchungsergebnissen von hochgefülltem Compound bei 340 °C

Bei dieser Gegenüberstellung ist zu beachten, dass die deutlich geringere Massetemperatur von nur 230 °C bei der Vermessung mit dem Hochdruck-Kapillarviskosimeter dem üblichen Wertebereich für diesen Kunststoff entspricht, wobei die Schmelze über mehrere Minuten auf diese Temperatur durchgeheizt wurde. Die deutlich höhere Untersuchungstemperatur des Compounds von 340 °C entspricht nicht der Massetemperatur, sondern lediglich der maximalen Spritzaggregattemperatur, wobei das Compound eine prozessrealistisch kurze Zeit dieser hohen Temperatur ausgesetzt war.

Wenngleich diese Kurven nur in einem sehr hohen Schergeschwindigkeitsbereich gegenübergestellt werden können, zeigt sich, dass das hier untersuchte Compound-Material eine erheblich höhere Viskosität als der reine Binder aufweist. Im Verbund mit der sehr hohen thermischen Leitfähigkeit des Compounds ergeben sich die anspruchsvollen Voraussetzungen für die spritzgießtechnische Verarbeitung dieses Materials.

Auch wenn die Ergebnisse der Messreihe 1 darauf hindeuten, dass die Auswertung der rheologischen Daten nach [DIN 54811] einen sinnvollen Zusammenhang ergeben (siehe vergleichend Diagramm 7.4 und Diagramm 7.11) und dadurch ein strukturviskoses und temperaturabhängiges Verhalten der Compound-Viskosität ermittelt wurde, birgt diese rheologische Messmethodik mittels des Spritzgießmaschinen-Aggregats eine Reihe möglicher Ungenauigkeiten. Diese sollen hier zusammengefasst werden:

- Die Verwendung der Umrechnungsformel nach (Gl. 7.6) bedingt Ungenauigkeiten, da diese nur für die zuvor untersuchte Temperatur von 340 °C gilt. Da der Temperaturbereich der Messreihe 2 jedoch sehr klein ausfällt und die Umrechnungsformel mit

einer Temperatur im Mittelbereich des Temperaturfensters bestimmt wurde, sollte der Umrechnungsfehler klein ausfallen.

- Die Rheologie-Messdüse hat keine eigene Beheizung und wird somit ebenfalls durch das zu untersuchende Material temperiert. Dies könnte die leichten Unterschiede der Ergebnisse der Messreihe 1 und 2 erklären.
- Der Massedruck und die Massetemperatur werden nicht direkt gemessen, sondern durch den Hydraulikdruck des Spritzaggregats und der Aggregattemperatur substituiert. Es ist davon auszugehen, dass dadurch höhere Massedrucke und somit auch höhere Viskositäten bestimmt werden. Dieses Vorgehen birgt die größte Fehlermöglichkeit, war jedoch aus sicherheitstechnischen Gründen vorzuziehen.
- Der Volumenstromverlust innerhalb des Spritzaggregats durch die Rückstromsperre (kurz: RSP) ist völlig unbekannt und kann so nicht in die Berechnung des Volumenstroms einbezogen werden. Andererseits ist dies eine sehr produktionsrealistische Umgebungsbedingung.
- Da zur Variation des L/D-Verhältnisses Düsen mit unterschiedlichen Durchmessern verwendet wurden, ergeben sich auch unterschiedliche Einlaufströmungsverluste. Diese blieben hier unberücksichtigt und sollen in zukünftigen Messungen mit Düsen unterschiedlicher Düsenlänge Beachtung finden.
- Die Messungen mit der Ø 4 mm Düse waren zu ungenau, da sich bei hohen Schergeschwindigkeiten keine stationären Werte für den Volumenstrom und den Prüfdruck ergaben. Sinnvoller wäre eine Untersuchung mit nur Ø 2 mm Düsen und verschiedenen Kapillarlängen. Dieses Vorgehen könnte auch Aufschluss darüber geben, ob eine vollständig ausgebildete Scherströmung in der Messdüsen-Kapillare entsteht und ab welcher Kapillarlänge diese anzusetzen ist.

Zusammenfassend sind diese Ergebnisse nur ein erster Schritt zur Beurteilung des Fließverhaltens hochgefüllter Graphit-Compound-Schmelzen, wobei berücksichtigt werden muss, dass für derart hohe Viskositätswerte bei ebenso hohen Schergeschwindigkeiten übliche rheologische Vermessungsmethoden schon technisch nicht angewendet werden können.

8 Elektrische Widerstände spritzgegossener Bipolarplatten

Dieses Kapitel soll in Zusammenhang mit den in Kapitel 2 beschriebenen Anforderungen bezüglich niedriger elektrischer Widerstände von Materialien für Bipolarplatten zum Einsatz in Brennstoffzellen-Anwendungen stehen.

Die Bestimmung der elektrischen Widerstände stellt dabei eines der wichtigsten Charakterisierungsmerkmale verschieden zusammengesetzter und verarbeiteter Graphit-Compounds dar. In diesem Zusammenhang ist jedoch zwischen der Untersuchung an unstrukturierten Einzelproben und der Widerstandsmessung an realistischen Bipolarplatten zu unterscheiden. Während unstrukturierte Einzelproben einen klaren Hinweis auf die elektrischen Materialeigenschaften des Compounds geben, zeigen Untersuchungen an Bipolarplatten deren material- und formspezifisches Widerstandsverhalten auf [Huang-2].

In der Praxis haben sich zweiteilige Bipolarplatten weitgehend etabliert [Ruge], [Blunk-2], um neben der beidseitigen Gasverteilung auch eine effektive Kühlung durch Kühlluft oder einem flüssigen Kühlmedium zu realisieren. Dabei sind die Außenflächen der Bipolarplatte mit den Gasverteilungsstrukturen für die Reaktionsgase - den so genannten Flowfields - versehen, wobei die Fläche zwischen den beiden Bipolar-Halbplatten die benötigten Strukturen zur Kühlung aufweisen. Diese beidseitig strukturierten Halbplatten bedingen eine reduzierte Kontaktfläche nach außen sowie im Inneren der Bipolarplatte abhängig von der Geometrie und dabei im Wesentlichen vom Verhältnis zwischen der Kontaktfläche zur Gesamtfläche. Vor diesem Hintergrund ist es wichtig festzulegen, worauf die Widerstandswerte spezifiziert werden, um eine Vergleichbarkeit zu schaffen. Zum einen können der Widerstand als auch der Leitwert (Kehrwert des Widerstandswertes) zur Charakterisierung herangezogen werden. Daneben kann der Widerstand auf das Probenvolumen (Multiplikation mit der Probenanpressfläche und Division durch die Probendicke - Einheit Ωcm) oder nur auf die Fläche (Multiplikation mit der Messfläche - Einheit Ωcm^2) spezifiziert werden. In der Literatur werden die Widerstände verschiedener Materialien vorwiegend volumenspezifisch angegeben [Wolf], was bei Proben aus Vollmaterial ohne Strukturen oder Hohlräume die eindeutigste Vergleichbarkeit liefert. Bei strukturierten und/oder mehrteiligen Proben wird eine volumenspezifische Betrachtung der Widerstände hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit dadurch stark eingeschränkt, dass sie die Probenquerschnittsgeometrie nicht berücksichtigt. In diesem Falle, der die Charakterisierung von Bipolarplatten widerspiegelt, ist die Verwendung von flächenspezifischen Widerständen mit genauer Angabe der Probenquerschnittsgeometrie am sinnvollsten.

Die folgenden Diagramme verdeutlichen den Einfluss der Probenquerschnittsgeometrie auf die erreichbaren elektrischen Widerstände von spritzgegossenen Compoundproben aus identischem Material:

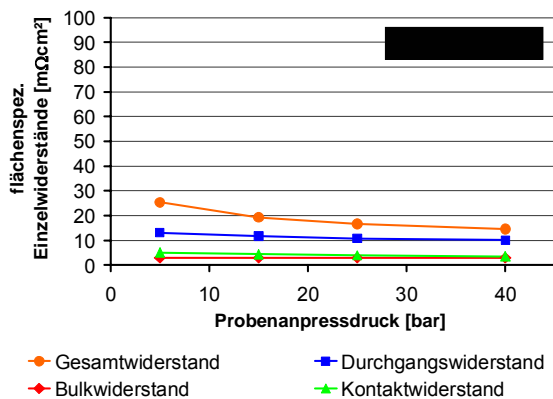


Diagramm 8.1: Flächenspezifische Einzelwiderstände einteiliger, unstrukturierter Spritzgießproben

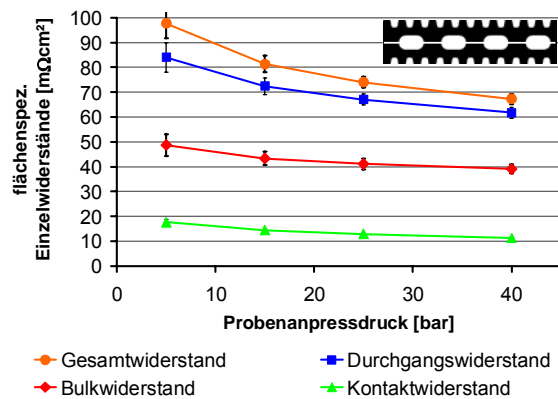


Diagramm 8.2: Flächenspezifische Einzelwiderstände zweiteiliger, beidseitig strukturierter Spritzgieß-Bipolarplatten

Der Probenanpressdruck bezieht sich jeweils auf die Kontaktierungsfläche, woraus folgt, dass die absolute Anpresskraft der strukturierten Proben deutlich kleiner ist als die der unstrukturierten Proben. Interessant ist hierbei auch der Verlauf des Bulkwiderstandes oder auch ohmschen Widerstandes (rote Linie), der im Falle der unstrukturierten Einzelprobe erwartungsgemäß konstant über verschiedene Anpressdrücke bleibt und im Falle der zweiteiligen Bipolarplatte aufgrund des internen Kontaktübergangswiderstandes mit steigenden Anpressdrücken abnimmt.

Wie zuvor angesprochen ist es für die Vergleichbarkeit der Widerstandsdaten von Bipolarplatten oder deren Materialien notwendig, die Rahmenbedingungen der Widerstandsmessung, der Probenvorbehandlung und der Probengeometrie zu dokumentieren. Alle im Folgenden dargestellten Widerstandswerte (Ausnahmen werden gesondert gekennzeichnet) gelten für spritzgegossene, zweiteilige und beidseitig strukturierte Compound-Bipolarplatten mit Kühlluftnuten im Inneren und nachstehenden Geometriedaten:

- Dicke der zweiteiligen Bipolarplatte: 5,3 - 5,4 mm
- Nut-/Stegbreiten-Verhältnis des Flowfields: 1,25
- Kontakt-/Messflächen-Verhältnis des Flowfields: ca. 44 %
- Tiefe der Flowfieldnuten: 0,8 mm
- Nut-/Stegbreiten-Verhältnis der Kühlnuten: 1,5
- Kontakt-/Messflächen-Verhältnis der Kühlnuten: ca. 40 %
- Tiefe der halben Kühlluftnut: 0,85 mm

Die Oberflächenbehandlung der strukturierten Bipolar-Halbplatten stellt ein wichtiges Instrument zur Verbesserung des Widerstandsverhaltens dar und wird im Nachfolgenden noch eingehend beschrieben.

8.1 Festlegung der Einzelwiderstände

Analog zu der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Widerstandsvermessung wurde die Messapparatur deutlich überarbeitet, um auch dünne, strukturierte Bipolarplatten vermessen zu können. Statt der Polklemmen kommen dabei federnde Goldmessspitzen beiderseits der Messprobe zum Einsatz, über die die interne Messspannung ermittelt werden kann, die wiederum Aufschluss über den Ohmschen- oder auch Bulkwiderstand gibt.

Die gemessenen Einzel-Widerstandskomponenten sollen anhand einer schematischen Darstellung der Vierpol-Widerstandsmessapparatur verdeutlicht werden (Abbildung 8.1):

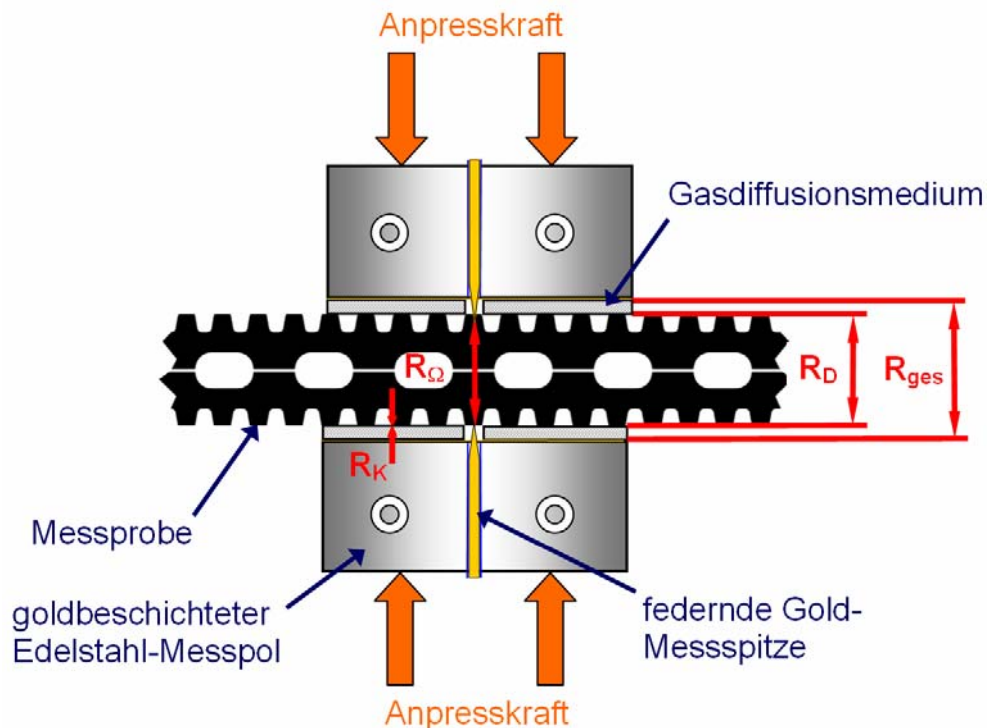


Abbildung 8.1: Darstellung der elektrischen Einzel-Widerstandskomponenten

Das "Proben-Sandwich" aus GDL - Bipolarplatte - GDL wird zwischen die polierten und vergoldeten Edelstahl-Messpole eingelegt, die Probenanpresskraft aufgebracht und bei vorgegebenem Steuerstrom die dafür notwendige Spannung ermittelt, woraus sich der Gesamtwiderstand (R_{ges}) bestimmen lässt. Dieser besteht aus dem Widerstand der beiden Gasdiffusionsmedien und der Messprobe. Da im Vorfeld das Widerstandsverhalten von 20 neuen Gasdiffusionsmedien bestimmt wurde, können diese aus dem Gesamtwiderstand herausgerechnet werden, woraus sich der Durchgangswiderstand (R_D) der Messprobe ergibt.

Die federnden Gold-Messspitzen drücken mit einer Kraft von 5 N durch ein Loch im Gasdiffusionsmedium senkrecht in die Oberfläche der Messprobe und überwinden dadurch den elektrischen Kontaktübergangswiderstand. Dabei ist es wichtig, dass beide Messspitzen von den Edelstahl-Messpolen und den Gasdiffusionsmedien elektrisch isoliert sind. Über die Messspitzen wird die interne Spannung (U_{Spitze}) passiv abgegriffen, die somit Aufschluss über den Bulkwiderstand (R_{Ω}) der Probe gibt.

Im Anschluss kann der für Bipolarplatten wichtige äußere Kontaktübergangswiderstand (R_K) zwischen dem Flowfield und dem Gasdiffusionsmedium nach (Gl. 3.5) berechnet werden.

8.2 Widerstandsmessapparatur

Die verwendete Widerstandsmessapparatur wurde im Rahmen dieser Arbeit speziell für die Vermessung von Compound-Bipolarplatten zwischen zwei Gasdiffusionsmedien entwickelt. Darüber hinaus kann sie mittels flüssigem Wärmeträger - im angewendeten Fall mit Thermoöl - beheizt werden. Die Messapparatur wird durch eine hydraulisch betriebene Presse zusammengefahren und verpresst, wobei über eine Druckmessdose (*Steffen Messtechnik SN190820*) der Hydraulikdruck und somit auch die aufgebrachte Anpresskraft (F_{Press}) aufgezeichnet werden.

Die komplette Messeinheit ist federnd zur Presse gelagert, um zum einen die Anpresskraft selbst über längere Zeiträume in einem konstanten Bereich zu halten, zum anderen, um Parallelitätsabweichungen der Presse oder der Probe auszugleichen, die ansonsten zu starken Schwankungen der Messergebnisse führen würden [Kaiser-2]. Da die beiden Hälften der Messapparatur immer exakt coaxial zueinander stehen müssen, damit die Messspitzen genau übereinander liegen, werden diese über einen Kegelsitz mit der Presse verbunden. Nach einmaligem Einstellen können so die Messapparaturhälften leicht ein- und ausgebaut werden und stehen sich nach jedem Wiedereinbau präzise gegenüber.

Die eigentliche Messeinheit wurde dabei in Schichten mit unterschiedlichen Funktionen aufgebaut. Eine besondere, aber zugleich sehr wichtige Funktion besteht darin, dass die untere Messeinheit nochmals federnd gegenüber der Grundeinheit gelagert wurde, so dass die untere Messspitze im geöffneten Zustand nicht über die Messfläche hinausragt. Auf diese Weise kann die Probe einfach auf die Messfläche gelegt werden und muss nicht auf der unteren Messspitze "balancieren". Währenddessen ragt die obere Messspitze deutlich aus der Messfläche heraus. Dies ist notwendig, um die Bipolarplatten-Messprobe so zu positionieren, dass die Messspitzen exakt auf einen Steg der Flowfieldstruktur treffen.

Da die beidseitig aufzubringenden Gasdiffusionsmedien aus einem sensiblen Flecht- oder Fasermaterial bestehen, welches empfindlich auf alternierende, mechanische Belastungen reagiert, müssen diese nach einer gewissen Messzyklenanzahl immer wieder ausgetauscht

werden. Um diesen Austausch und die Vorbehandlung der GDLs möglichst einfach zu gestalten, werden diese über einen Kegelsitz auf der Messfläche fixiert. Dabei ist die äußere Form der GDL nicht von Bedeutung, so lange sie mindestens eine Fläche von 25 x 25 mm umfasst und in der Mitte ein Loch von 2 mm Durchmesser aufweist, durch das später die Messspitzen ragen. Die in diesen Versuchen verwendeten GDLs stammen von der Firma GORE - Typ CarbelTM CL und wurden mit einem Ø 30 mm und Ø 2 mm Stanzeisen in die gewünschte Form gebracht. Um diese GDL-Ringe während des Einbaus exakt auf der Messfläche zu positionieren und einen elektrischen Kontakt zu den nahen Messspitzen zu unterbinden, was sich bei einem faserigen Material ansonsten sehr aufwändig gestaltet, sind die Messspitzen von einer federnden Isolierhülse umgeben. Über diese Hülse kann die GDL mittels der Ø 2 mm Bohrung genau zur Messfläche positioniert und über die Kegelsitz-Anpressplatte mit ihr fixiert werden.

Mit dieser Konstruktion ist es möglich, Bipolarplatten nahezu jeder Größe zu vermessen, wobei die eigentliche Messfläche lediglich eine Größe von 20 x 20 mm² (4 cm²) oder Ø 23 mm (4,15 cm²) aufweist und so auch verschiedene Bereiche der aktiven Fläche einer Bipolarplatte gescannt werden können. Dadurch entfällt ebenso die Notwendigkeit, die Probekörper in eine bestimmte Form oder diese mittels Führungen in eine definierte Position innerhalb der Messapparatur zu bringen [Cunningham].

Die nachfolgende Skizze zeigt den schematischen Systemaufbau der Widerstandsmessapparatur:

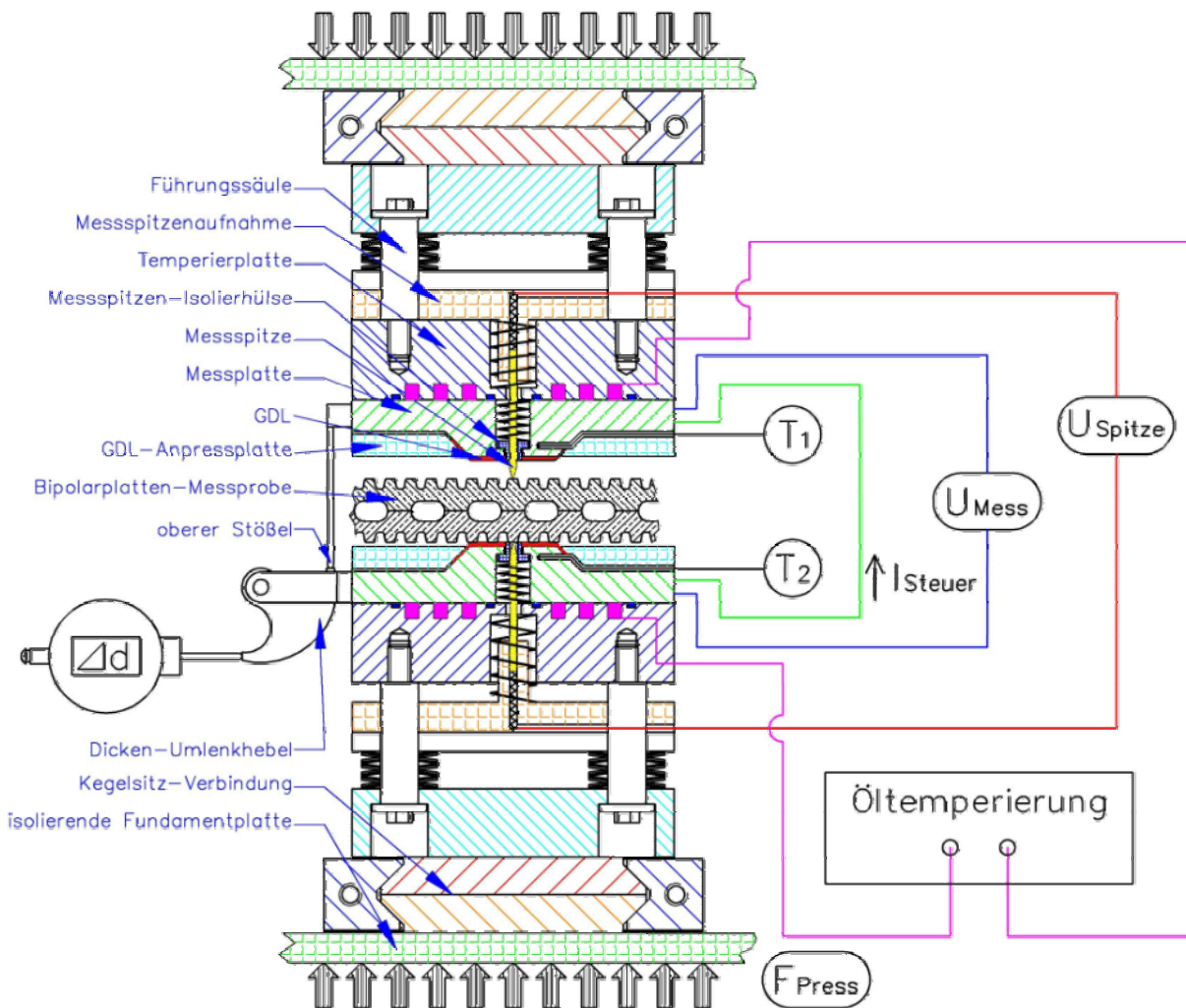


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Verschaltung der Widerstandsmessapparatur

Wie in der oben dargestellten Abbildung 8.2 zu sehen, wurde auch eine Vorrichtung zur Ermittlung der Probendicken-Änderung (Δd) installiert. Diese arbeitet mit einem Umlenkmechanismus, so dass die verwendete Digital-Messuhr die anpressdruck- und temperaturabhängige Dickenänderung horizontal aufnehmen kann und nicht direkt mit der Messapparatur verbunden ist. Dieses Vorgehen wurde gewählt, um die Längen-Messtechnik nicht den hohen Messtemperaturen von bis zu 200 °C auszusetzen. Ebenso wurden in die Messplatten Bohrungen zur Aufnahme von Temperaturfühlern (T_1 und T_2) eingebracht, die dicht unter der Messfläche angeordnet sind. Dadurch kann die effektive Temperatur, welche auf die Probe einwirkt, sehr genau bestimmt werden.

Nach Einlegen der Messprobe und Zusammenfahren der Apparatur bis zur gewünschten Anpresskraft wird über die Messplatten per Galvanostat (Firma *BANK Elektronik Intelligent Controls GmbH* - Bezeichnung *WENKING 96-20 High Power Potentiostat*) der gewünschte Steuerstrom (I_{Steuer}) über die Probe geleitet. Abhängig vom Steuerstrom kann die notwendige Spannung (U_{Mess}) ebenfalls über die Messplatten abgegriffen werden, woraus sich der Gesamtwiderstand nach (Gl. 3.1) bestimmen lässt. Daneben wird die über die Messspitzen

abfallende "interne" Spannung (U_{Spitze}) ermittelt und so, in Anlehnung an (Gl. 3.3), der Bulkwiderstand der Messprobe bestimmt.

Die nachstehende Abbildung zeigt die zusammengefahrte Messapparatur mit allen elektrischen Anschlüssen, Temperier- und Kühlleitungen sowie die Messtechnik zur Erfassung der Probendicken-Änderung:

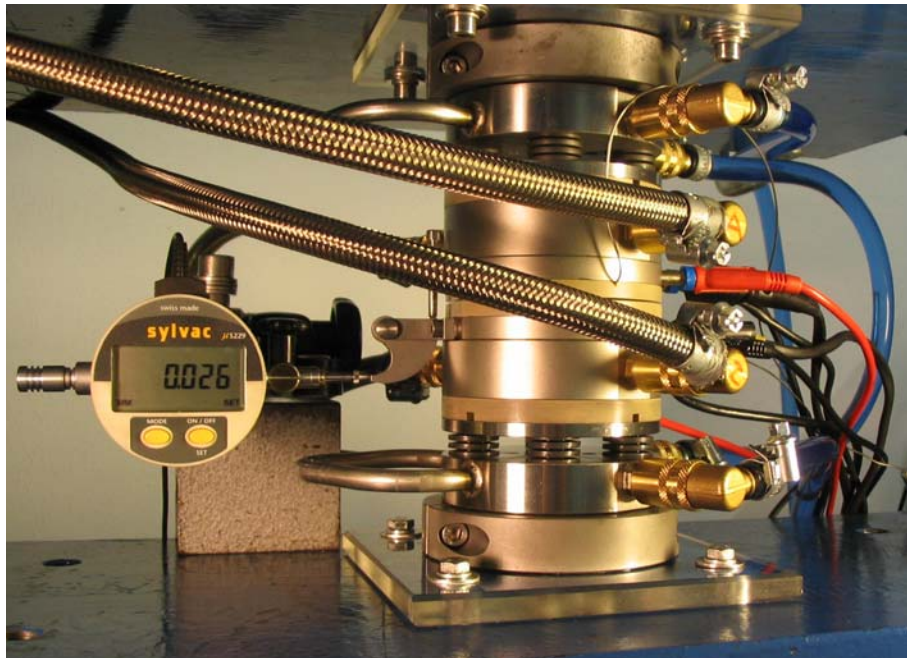


Abbildung 8.3: Vollständig aufgebaute Vierpol-Widerstandsmessapparatur

8.2.1 Grundvermessung der Gasdiffusionsmedien

Um die Widerstände der Gasdiffusionsmedien (GDL) bestimmen und deren Einfluss auf das Widerstandsverhalten der Bipolarplatten herauszurechnen zu können, wurden diese im Vorfeld alleine untersucht. Insgesamt 20 GDLs wurden dazu herangezogen und vermessen. Die Messspitzen wurden für diese Untersuchung aus der Apparatur ausgebaut. Da sie die GDLs einfach durchstechen, können sie keine Ergebnisse zum Bulkwiderstand liefern. Stattdessen wurden die GDLs mit den auch später verwendeten Anpressdrücken bezüglich ihres Durchgangswiderstandes vermessen. Im Anschluss daran wurde der Anpressdruck derart erhöht, bis sich keine signifikante Verringerung des Durchgangswiderstandes durch eine weitere Erhöhung des Anpressdrucks erreichen ließ. Der bei diesen hohen Anpressdrücken festgestellte Widerstand wurde als Bulkwiderstand der GDL-Probe definiert. Das folgende Diagramm zeigt die Ergebnisse der GDL-Vermessung:

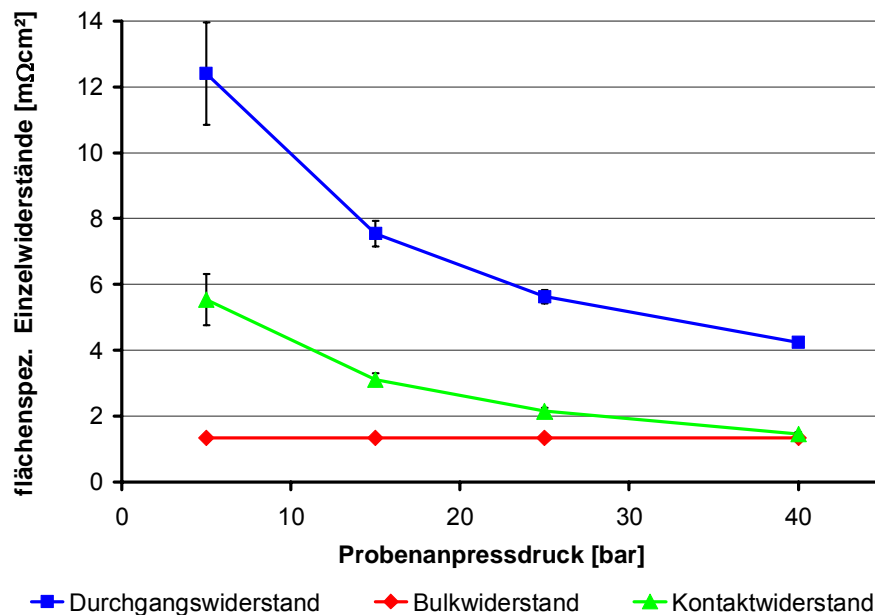


Diagramm 8.3: Flächenspezifische Einzelwiderstände aus der Vermessung von 20 GDL-Proben der Firma GORE - Typ Carbel™ CL

Diese Ergebnisse werden im Nachfolgenden bei der Auswertung des Widerstandsverhaltens der Bipolarplatten berücksichtigt, um aus dem Gesamtwiderstand des kompletten Sandwich aus GDL - Bipolarplatte - GDL den Widerstandsanteil der GDLs herauszurechnen (siehe dazu auch (Gl. 3.2)).

8.3 Vorbehandlung der Messproben

Die Oberflächen aller zu vermessenden Bipolarplatten wurden zu Beginn einer jeden Messung mit Isopropanol gereinigt, um eventuelle Fett- oder Staubrückstände zu beseitigen. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden unbehandelte, innenseitig angeschliffene und beidseitig angeschliffene Bipolar-Halbplatten vermessen. Durch das Anschleifen der Oberfläche wird die sehr glatte Spritzgieß-Randschicht der Platten aufgebrochen und die leitfähigen Graphit-Strukturen freigelegt. Zudem ist der Anschliff an der Außenseite (Flowfield-Seite) der Halbplatten zwingend notwendig, um die Abdrücke der Auswerferstifte, welche sich im Bereich der Dichtflächen befinden, zu entfernen und eine ebene Oberfläche zur Abdichtung der Reaktionsmedien darzustellen.

Das Anschleifen der Bipolarplatten erfolgte mit einem elektrischen Handschleifgerät der Firma Rotex, Bezeichnung - Festool RO 150 FEQ-Plus. Die Bipolar-Halbplatten wurden zum Anschleifen in eine eigens dafür angefertigte Vorrichtung gespannt, die bis zu 14 Bipolar-Halbplatten aufnehmen kann. Der eigentliche Schleifprozess erfolgte trocken und der anfallende Schleifstaub wurde - soweit möglich - direkt abgesaugt. Nach Vorversuchen mit Schleifpapieren unterschiedlicher Körnung (120er - 400er) hat sich die Verwendung eines Schleifpapiers mit 240er Körnung als bester Kompromiss zwischen Schleifleistung, Zusetzen

der Schleifporen und Haltbarkeit erwiesen. Beim zunächst erfolgten Anschleifen der Innenseiten ist nur so viel Material abgetragen worden, bis die gesamte Kontaktfläche angeschliffen wurde. Dabei hat sich das Plattengewicht im Schnitt um lediglich 0,5 % reduziert. Das Anschleifen der Außenseite erforderte einen intensiveren Schleifprozess, bis alle Plattenunebenheiten und die Abdrücke der Auswerferstifte entfernt waren. Das Plattengewicht reduzierte sich dadurch im Verhältnis zu den unbehandelten Platten um durchschnittlich 2,5 %.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Oberflächen einer unbehandelten und einer geschliffenen Bipolarplatte:

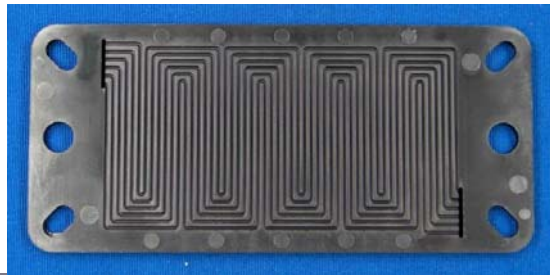


Abbildung 8.4: Unbehandelte Bipolarplatte - Flowfield-Seite

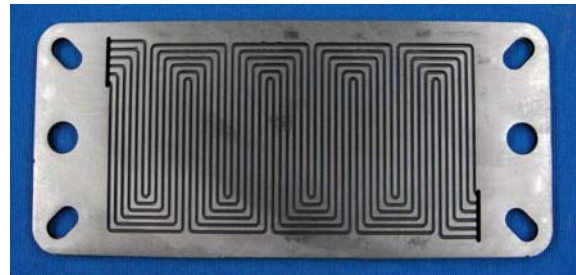


Abbildung 8.5: Angeschliffene Bipolarplatte - Flowfield-Seite

Zu jedem Messparameterpunkt der zu untersuchenden Messreihe (siehe Tabelle 6.1) wurden fünf Bipolarplatten vermessen, um einen Mittelwert mit Standardabweichung bestimmen zu können.

Die beiden punktsymmetrischen Halbplatten einer Bipolarplatte wurden mittels zweier Kunststoffbolzen durch die beiden Reservebohrungen ($\varnothing 8,1$ mm) in der Mittellinie der Platten zueinander fixiert, um ein unbeabsichtigtes Verschieben beim Einlegen in die Messapparatur zu unterbinden. Dabei wurde zudem darauf geachtet, dass die Angussseite der einen Platte auf der Angussgegenseite der Gegenplatte liegt. Mit diesem Vorgehen sollen asymmetrische Platteneigenschaften, die sich aufgrund der Spritzgieß-Erstarrungsstrukturen im Inneren der Halbplatten ergeben, in den Bipolarplatten ausgeglichen werden. Siehe dazu die Flächen-scan-Widerstandsuntersuchung an spritzgegossenen Bipolarplatten mit übereinander und versetzt angeordneten Angussseiten in Kapitel 12.5 des Anhangs.

Jede Halbplatte wurde innenseitig mit einer eingeritzten Nummer (1 - 10) zur eindeutigen Identifizierung versehen. Nach dem Anschleifen der Innenseite wurde diese Nummer im Bedarfsfall nachgeritzt. Für alle Messungen kamen immer die gleichen Plattenpaare zum Einsatz.

8.4 Messablauf

Nach Entfettung der Oberflächen aller fünf Bipolarplatten eines Messpunktes wurden diese direkt hintereinander vermessen, um möglichst identische Messbedingungen zu gewährleisten (GDL-Qualität, Temperatur, Luftfeuchtigkeit). Während des Einlegens der Bipolarplatte in die Widerstands-Messapparatur ist zwingend darauf zu achten, dass die Messspitzen exakt auf einen Steg der Flowfieldstruktur treffen, damit der relevante Bulkwiderstand durch die gesamte Dicke der Platte ermittelt wird. Um dies leichter zu bewerkstelligen, kann die Bipolarplatte einfach in die Apparatur eingelegt und mittels der oberen Messspitze auf den zentralen Steg des Flowfields "gezielt" werden. Zudem wurde auf eine möglichst mittige Positionierung der Platte innerhalb der Messapparatur geachtet. Wurde die Apparatur im Vorfeld genau ausgerichtet und zwar derart, dass beide Messspitzen exakt aufeinander zielen, so trifft auch die untere Messspitze genau auf den unteren Gegensteg:

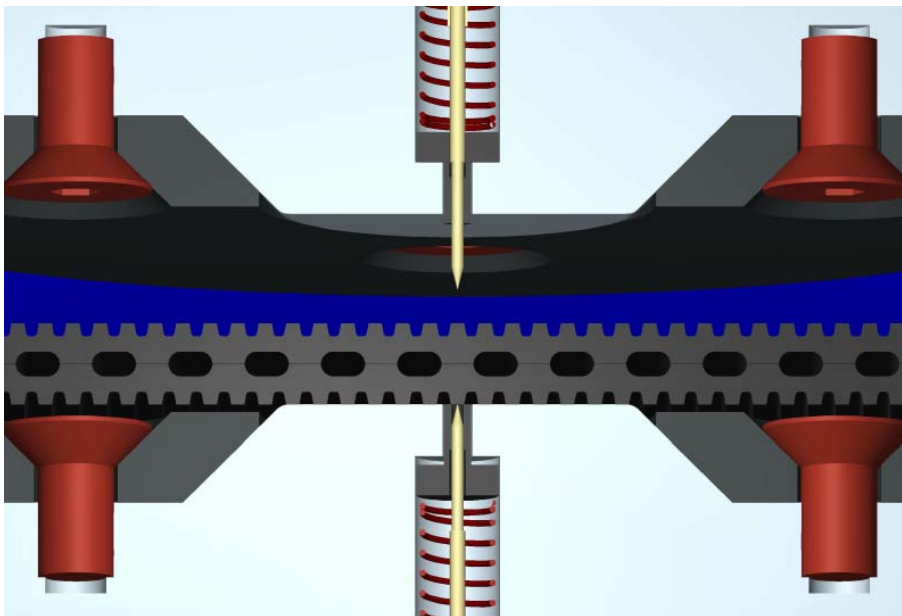


Abbildung 8.6: Querschnitt durch eine BPP-Messprobe und die geöffnete Widerstands-Messapparatur - Messspitzen zielen auf Stege

In obigem 3D-Modell sind die runden Messplatten dargestellt, wobei aber keine GDLs integriert wurden. Für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden jedoch die eckigen Messplatten (20 x 20 mm²) und je eine GDL der Firma Gore (CarbelTM CL) verwendet. Des Weiteren zeigt diese Abbildung sehr anschaulich die federnden Isolierhülsen um die federnden Messspitzen.

Nachdem die Bipolarplatte eingelegt und platziert wurde, kann die Apparatur mittels einer hydraulischen Handpumpe (*Fa. Pfaff Silberblau, Type: P41 + R104*) zusammengefahren und der Hydraulikdruck über die Druckmessdose digital erfasst werden. In vorangehenden Untersuchungen wurde der lineare Zusammenhang zwischen dem Hydraulikdruck und der Anpresskraft bestimmt und nach folgender Formel zusammengefasst:

$$F_{\text{press}} = \frac{P_{\text{hydr}} - b_{\text{hydr}}}{m_{\text{hydr}}} \quad (\text{Gl. 8.1})$$

Dabei ist:

F_{press} : Anpresskraft der Messapparatur [N]

P_{hydr} : Hydraulikdruck im Hubsystem [bar]

b_{hydr} : Hydraulikdruck im fast zusammengefahrenen Zustand der Messapparatur [bar]

m_{hydr} : Steigung der Druck-/Anpresskraft-Kennlinie

Für den Ordinatenabschnittswert b_{hydr} und die Steigung der Druck-/Anpresskraft-Kennlinie m_{hydr} wurden folgende Werte ermittelt:

$$b_{\text{hydr}} = 81 \text{ bar}$$

$$m_{\text{hydr}} = 7,47 \cdot 10^{-3}$$

Bei einer Messfläche von 4 cm² und einem Kontakt-/Messflächen-Verhältnis des Flowfields von 44 % ergibt sich für die hier untersuchten Bipolarplatten eine wirksame Kontaktfläche von 1,76 cm². Bezogen auf diese Kontaktfläche wurden die Proben unter vier verschiedenen zellrealistischen Anpressdrücken von 5, 15, 25 und 40 bar, die manuell einzustellen sind, vermessen. Die eigentliche Vermessung läuft nach Einlegen der Bipolarplatte und Aufbringen des Anpressdrucks automatisiert ab. Dazu wurde mit Hilfe der Datenaufzeichnungssoftware LabView und mit Mess-/Regeleinheiten der Firma National Instruments (Bezeichnung FP1601 Ethernet Network Interface) ein Messprogramm aufgebaut. Wie schon in Kapitel 3.1.3 beschrieben, werden dabei durch jede Probe vier Steuerströme (500 - 1000 - 1500 - 2000 mA) geleitet. Das Programm stellt jeden Steuerstrom für 1,5 Sekunden ein, um das Einschwingverhalten auszugleichen und zeichnet am Ende dieser Zeitspanne die benötigte Gesamtspannung U_{Mess} und die Spannung über den Messspitzen U_{Spitze} auf. Danach wird manuell der nächste Anpressdruck eingestellt und die Widerstandsmessung erneut gestartet. Alle Aufzeichnungsdaten werden direkt in einer ASCII-Datei gespeichert und im Anschluss zur Auswertung des Widerstandsverhaltens herangezogen.

Die vorliegende Untersuchung befasste sich mit der Analyse des Widerstandsverhaltens von spritzgegossenen Bipolarplatten, die unter sechs verschiedenen Aggregattemperaturen bei sechs variierten Einspritzgeschwindigkeiten verarbeitet wurden. Zu jedem dieser 6 x 6 = 36 unterschiedlichen Prozessparameterpunkte wurden fünf Bipolarplatten vermessen, um einen Mittelwert mit Standardabweichung zu erhalten. Zusätzlich wurden die Proben zunächst unbehandelt, dann innenseitig sowie als drittes auch an der Außenseite angeschliffen und

vermessen. Vor jeder Untersuchungsreihe wurden zwei neue GDLs in die Messapparatur eingebaut, so dass mit einem GDL-Satz $5 \times 36 = 180$ Messungen vollzogen wurden.

8.5 Messergebnisse

Die Ergebnisse des Widerstandsverhaltens lassen sich, wie schon zuvor beschrieben, auf unterschiedliche Weise darstellen. Um dies zu verdeutlichen, sollen nachstehend die flächenspezifischen Widerstände und die volumenspezifischen Leitwerte einer zweiteiligen, insgesamt 5,4 mm dicken, beidseitig strukturierten Spritzgieß-Bipolarplatte gegenübergestellt werden:

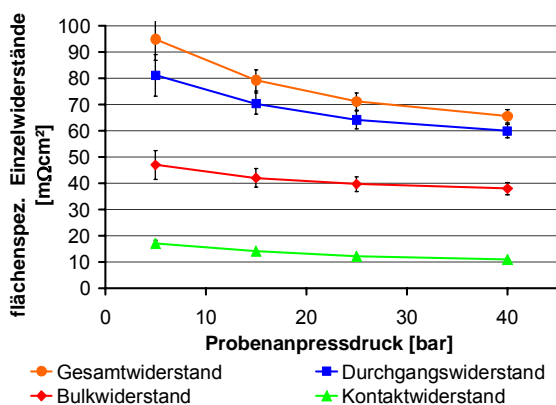


Diagramm 8.4: Flächenspezifische Einzelwiderstände einer zweiteiligen Spritzgieß-Bipolarplatte

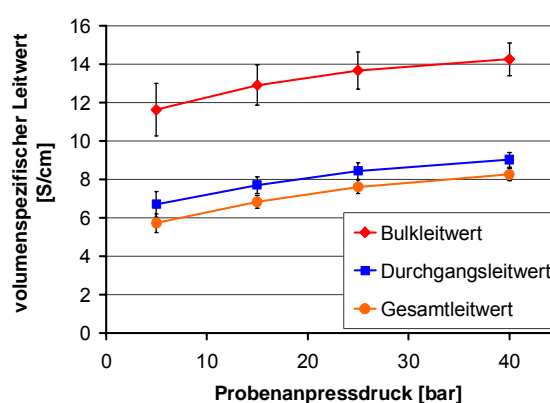


Diagramm 8.5: Volumenspezifische Leitwerte einer zweiteiligen Spritzgieß-Bipolarplatte

Die volumenspezifischen Leitwerte geben einen nur eingeschränkten Eindruck über das eigentliche Widerstandsverhalten wider, zumal die sehr wichtigen Kontaktübergangswiderstände nicht volumenspezifisch dargestellt werden können. Außerdem berücksichtigen sie die Querschnittsgeometrie der Bipolarplatten-Probe nicht, so dass der rein flächenspezifischen Widerstandsbetrachtung der Vorzug zu geben ist. Dabei wird der gemessene ohmsche Widerstand mit der Messfläche (und zwar der gesamten Messfläche, nicht nur der Kontaktfläche) multipliziert, wobei sich die Einheit $\Omega \cdot \text{cm}^2$ oder $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ergibt (Gl. 3.9).

In Diagramm 8.4 ist zu erkennen, dass mit ansteigendem Anpressdruck die Einzelwiderstände deutlich sinken. Aus diesem Grunde wird auch in der Brennstoffzellentechnik angestrebt, eine möglichst gleichmäßige Flächenanpresskraft von etwa 15 - 25 bar bezogen auf die Kontaktfläche des Flowfields einzuhalten [Ruge], um von den dadurch homogenisierten Kontaktübergangswiderständen zu profitieren. Dabei ist jedoch einschränkend zu berücksichtigen, dass die Bipolarplatten diesen hohen Anpresskräften ohne mechanische Verformung oder Haarrissbildung widerstehen müssen.

Die hier dargestellten Werte gelten für Bipolarplatten, die im Spritzgießprozess mit einer maximalen Aggregattemperatur von 360 °C und bei dem maximalen Einspritz-Volumenstrom von 580 cm³/s verarbeitet wurden. Interessant ist nun ein Vergleich der Widerstände aller in Kapitel 6 verarbeiteten Bipolarplatten bei systematisch variierten Produktionsbedingungen (siehe Tabelle 6.1). Dazu werden die Widerstände aller Probenreihen bei einem Anpressdruck von 25 bar miteinander verglichen und die jeweiligen Einzelwiderstände in einem dreidimensionalen Flächendiagramm gegeneinander aufgetragen. Da neben den Spritzgießparametern auch die Oberflächen der Spritzgieß-Bipolarplatten auf unterschiedliche Weise vorbehandelt wurden (unbehandelt, nur innen geschliffen und beidseitig geschliffen), sollen in den folgenden drei Diagrammen zunächst nur die Durchgangswiderstände aller 36 Probenreihen mit unterschiedlich bearbeiteten Oberflächen gegenübergestellt werden:

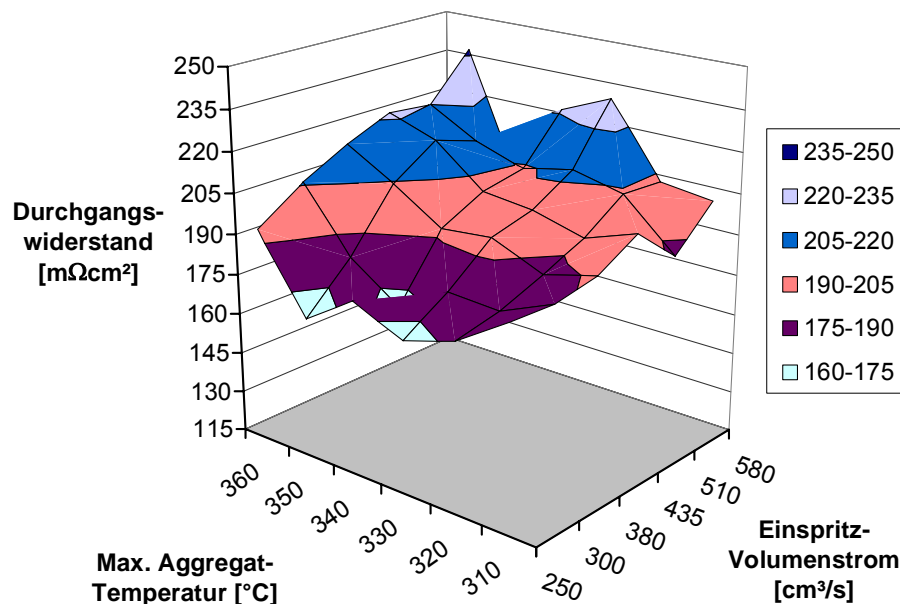


Diagramm 8.6: Flächenspezifische Durchgangswiderstände von unbehandelten Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern
- Anpressdruck 25 bar

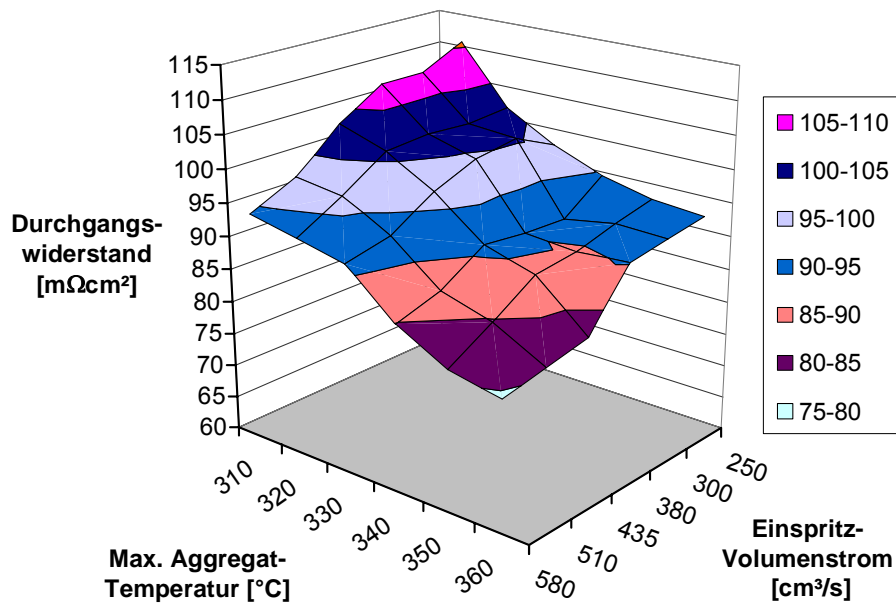


Diagramm 8.7: Flächenspezifische Durchgangswiderstände von innen geschliffenen Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar

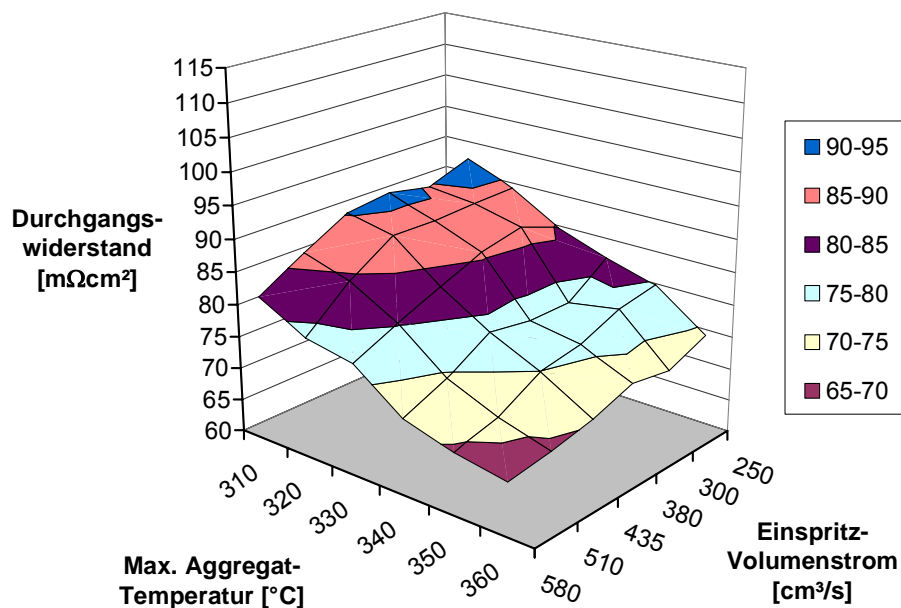


Diagramm 8.8: Flächenspezifische Durchgangswiderstände von beidseitig geschliffenen Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar

Ein besonderes Augenmerk soll hier auf das Widerstandsverhalten der unbehandelten Proben (Diagramm 8.6) gelegt werden. Die Diagrammdarstellung wurde im Vergleich zu den beiden geschliffenen Probensätzen um 180° gedreht, da sich hierbei die geringsten Durchgangswiderstände bei niedrigen Verarbeitungstemperaturen und kleinen Einspritz-Volumenströmen ausgeprägt haben. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass das Widerstandsniveau von

unbehandelten Spritzgieß-Bipolarplatten ausgesprochen hoch liegt, was an dem Ordinatenachsenbereich von 115 - 250 mΩcm² ersichtlich wird.

Nach Anschleifen der Innenseiten der Bipolar-Halbplatten zeigt sich ein völlig anderer und gleichmäßigerer Verlauf der Widerstandsverteilung. Die geringsten Durchgangswiderstände werden bei der höchsten Aggregattemperatur von 360 °C und dem maximal möglichen Volumenstrom von 580 cm³/s erreicht. Gleichzeitig ist durch das innenseitige Anschleifen das Widerstandsniveau erheblich reduziert worden, was sich im Ordinatenachsenbereich von nur noch 60 - 115 mΩcm² widerspiegelt. Durch zusätzliches Anschleifen der Außen-seiten - bzw. der Flowfieldseiten - lässt sich das Widerstandsniveau noch weiter reduzieren.

Dazu sollen nachfolgend die Kontaktübergangswiderstände der unbehandelten und der geschliffenen Bipolarplatten miteinander verglichen werden:

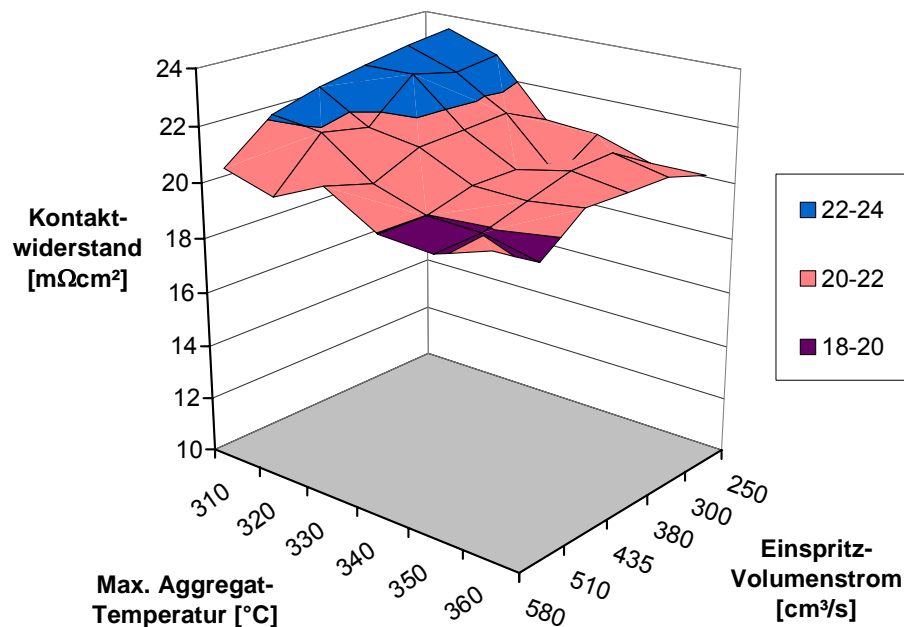


Diagramm 8.9: Flächenspezifische Kontaktwiderstände von unbehandelten Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar

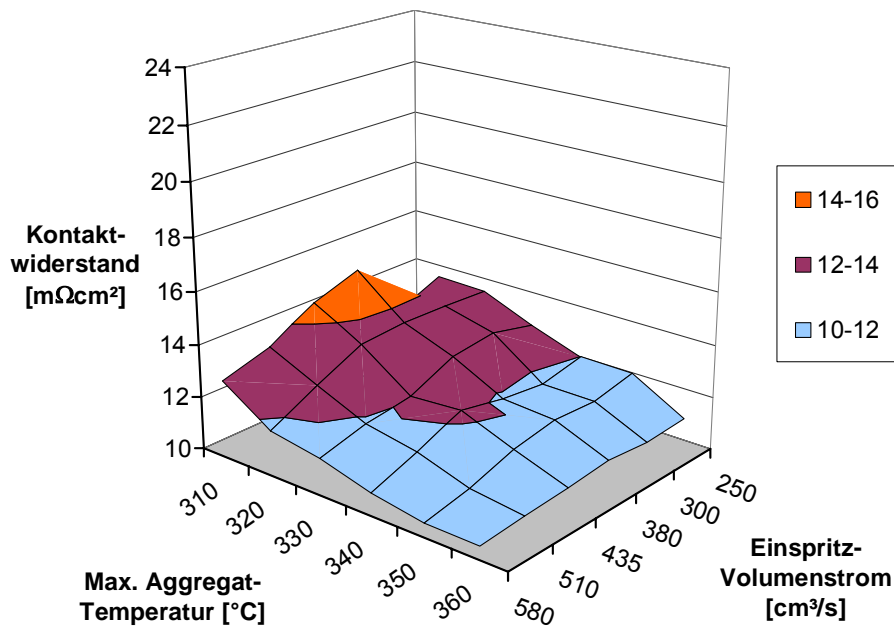


Diagramm 8.10: Flächenspezifische Kontaktwiderstände von beidseitig geschliffenen Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar

Durch den identischen Ordinatenachsenbereich der beiden Diagramme wird klar, dass das Anschleifen der äußeren Kontaktoberflächen der Bipolarplatten den Kontaktwiderstand erheblich (etwa um die Hälfte) reduziert. Vor diesem Hintergrund wird klar, dass die Oberflächen-Nachbehandlungen der spritzgegossenen Bipolarplatten einen ganz bedeutenden Anteil an der Widerstandsoptimierung einnehmen. Hierbei ist jedoch nicht von einer zu entfernenden Spritzgießhaut oder einer speziell ausgeprägten und deutlich erkennbaren Erstarrungsstruktur im Kern der Platte auszugehen. Spritzgegossene Bipolarplatten lassen weder eine Randschicht noch eine Kernstruktur erkennen. Um dies zu verdeutlichen, sollen REM-Aufnahmen einer 4 mm dicken unstrukturierten Compound- und einer 2,8 mm dicken beidseitig strukturierten Bipolarplatte verglichen werden [REM-Uni]:

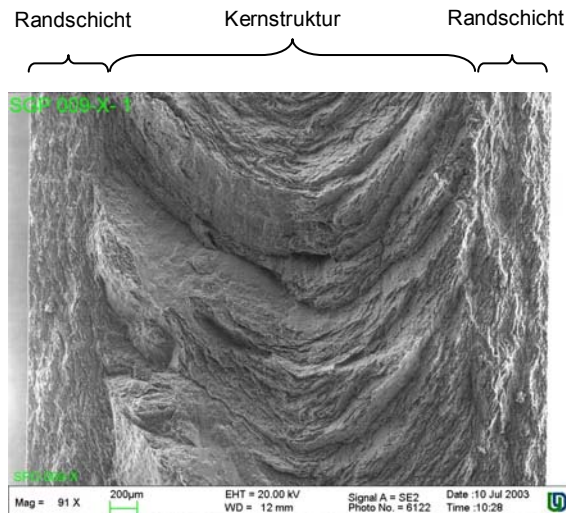


Abbildung 8.7: REM-Aufnahme der Bruchstelle einer unstrukturierten Spritzgieß-Compoundplatte

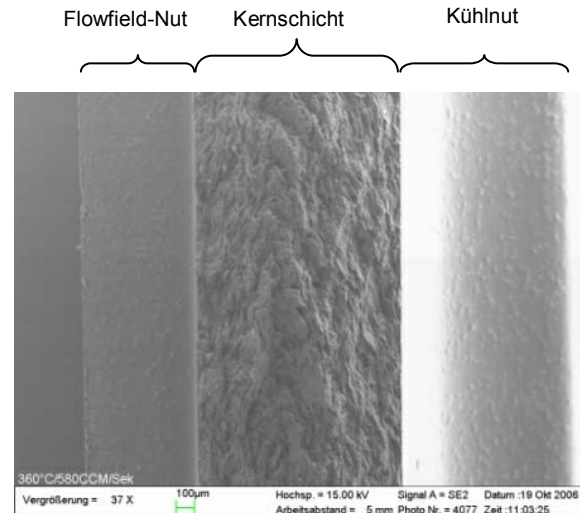


Abbildung 8.8: REM-Aufnahme der Bruchstelle einer spritzgegossenen Bipolarplatte

Die Aufnahmen beider Bruchstellen blicken quer zur Einspritzrichtung. Während bei der dicken unstrukturierten Bruchprobe (Abbildung 8.7) eine klare Kern-Erstarrungsstruktur mit beidseitigen Randschichten von mehreren hundert Mikrometern Dicke zu erkennen sind, zeigt die Bruchprobe der Kernschicht einer beidseitig strukturierten Bipolar-Halbplatte (Abbildung 8.8) weder einen Kernbereich noch eine erkennbare Randschicht. Dieser Effekt lässt sich mit einer verwirbelten Schmelzeströmung innerhalb einer beidseitig strukturierten Bipolar-Halbplatte während des Einspritzens erklären. Durch die sich deutlich unterscheidenden Querschnittsgeometrien kann sich in der Fließmasse keine laminare Schmelzeströmung ausbilden, die notwendig ist, um Randschichten und eine Kernstruktur innerhalb der erstarrten Schmelze darzustellen. Der Bruch-Querschnitt durch eine Bipolar-Halbplatte zeigt daher auch eine eher verwirbelte Erstarrungsstruktur, die weder eine eindeutige Fließrichtung der Schmelze noch einen Randbereich erkennen lässt. Zudem sind die Einspritzgeschwindigkeiten in eine Bipolar-Halbplatte so hoch, dass sich innerhalb der sehr kurzen Einspritzphase kein klarer Randbereich ausbildet.

Die deutlich verringerten Widerstände von geschliffenen Bipolarplatten lassen sich also nicht auf den Abtrag einer weniger leitfähigen Randschicht zurückführen. Es muss sich vielmehr um die Veränderung der elektrischen Kontaktierungseigenschaften der Plattenoberfläche, ausgelöst durch den mechanischen Anschliff, handeln. Um dies genauer zu untersuchen, sollen weitere REM-Aufnahmen der elektrisch kontaktierenden Stegoberfläche einer unbehandelten und einer geschliffenen Bipolarplatte herangezogen werden [REM-Uni]:

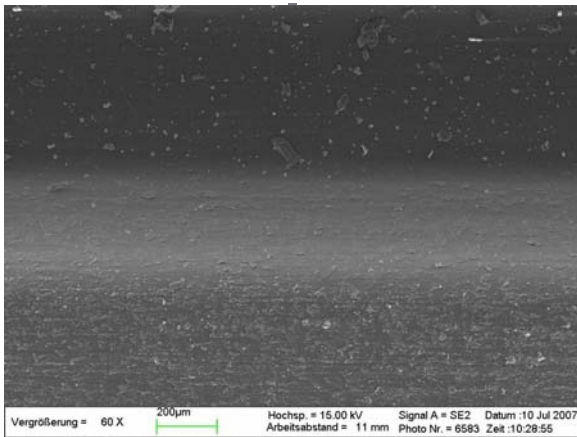


Abbildung 8.9: Oberfläche eines unbehandelten Bipolarplatten-Steges im unteren und Nutgrund im oberen Bildteil

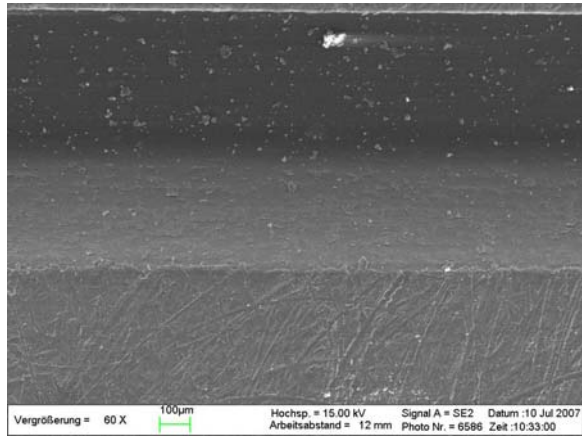


Abbildung 8.10: Oberfläche eines geschliffenen Bipolarplatten-Steges im unteren und Nutgrund im oberen Bildteil

In Abbildung 8.9 ist die Oberfläche eines unbehandelten Steges zu sehen. Es ist zu erkennen, wie einzelne Graphit-Partikel aus der ansonsten sehr glatten Oberfläche hervordringen. Dabei werden die Graphitpartikel jedoch von der weniger gut leitenden Ruß-Binder-Matrix eingehüllt und können somit nur kleine Bereiche zur elektrischen Kontaktierung anbieten. Die Abbildung 8.10 zeigt die Flowfield-Stegkante einer geschliffenen Bipolarplatte. Zu erkennen sind die einzelnen Riefen der Schleifspuren und sogar ein kleiner, über die Stegkante hinausragender Grat lässt sich feststellen. Im Vergleich zur abfallenden Stegflanke (im oberen Bildteil) hat sich das Erscheinungsbild der Oberfläche deutlich verändert. Die geschliffene Oberfläche ist weniger glatt und viele Füllstoffpartikel wurden durch den Anschleifprozess an der Oberfläche freigelegt. Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass die im Spritzgießprozess durch den Binder geglättete Oberfläche schon mit einem leichten Anschleif- oder auch Bürstprozess nachhaltig verändert wird und durch das Freilegen des Füllstoffs zur deutlich besseren elektrischen Kontaktierung führt.

Nun ist es interessant, den qualitativen und quantitativen Einfluss der Einzelwiderstände bei unterschiedlichen Oberflächenvorbehandlungen zu beleuchten. Dazu sind neben den Kontaktwiderständen auch die Bulkwiderstände der Bipolarplatten sowie der Bipolar-Halbplatten heranzuziehen. Die Ergebnisse der Widerstandsvermessung sind dem Anhang (Diagramm 12.11 bis Diagramm 12.15) zu entnehmen.

Mit den Ergebnissen dieser Untersuchungsreihe lassen sich die Einzelwiderstandskomponenten bei unterschiedlichen Oberflächen-Vorbehandlungen prozentual und absolut ins Verhältnis zum Gesamtwiderstand setzen. Beispielhaft soll dies für einen Herstellungsparameterpunkt dieser Messreihe in nachfolgendem Diagramm gegenübergestellt werden:

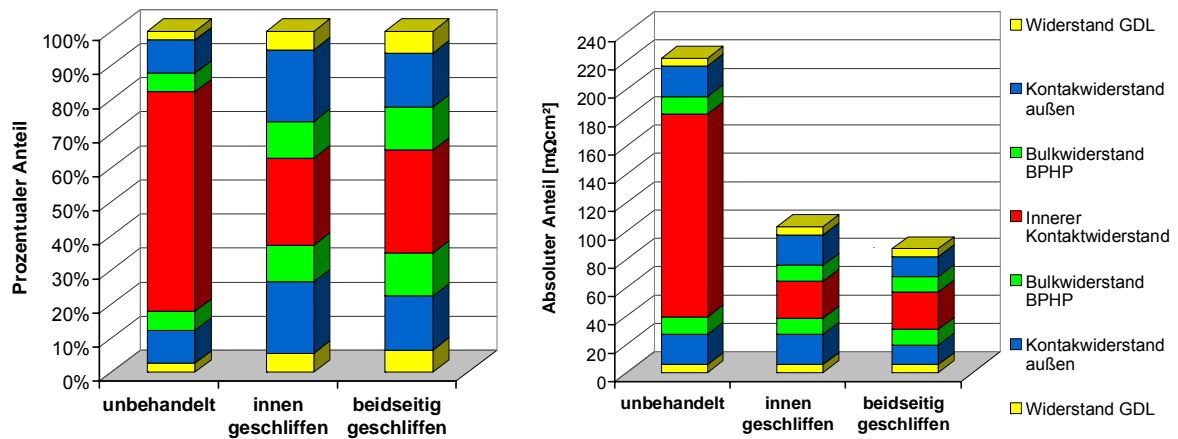


Diagramm 8.11: Prozentuale und absolute Aufteilung der flächenspezifischen Einzelwiderstandskomponenten einer Spritzgieß-BPP, bei einem Anpressdruck von 25 bar SG-Parameter: 350 °C max. Aggregattemperatur und 580 cm³/s Einspritz-Volumenstrom

Es ist interessant zu sehen, dass der innere Kontaktübergangswiderstand besonders im unbehandelten, jedoch auch im geschliffenen Zustand den größten Anteil am Gesamtwiderstand beiträgt. Sehr wichtig ist dabei die Feststellung, dass die beiden Bulkwiderstände der Bipolar-Halbplatten lediglich ein Viertel des Gesamtwiderstandes einer beidseitig angeschliffenen Bipolarplatte mit zwei GDLs ausmachen. Demnach ist nicht der elektrische Widerstand des Rohmaterials entscheidend für eine gute Performance der Bipolarplatte, sondern in viel größerem Umfang die elektrische Kontaktierfähigkeit der Plattenoberflächen. Das Anschleifen der Innenseiten reduziert den Gesamtwiderstand am deutlichsten, da die beiden Compound-Kontaktflächen dadurch erheblich besser elektrisch kontaktieren. Interessant ist auch, dass der Anschliff der Außenseiten deren Kontaktwiderstand weit weniger reduziert. Dies lässt sich mit der sehr guten elektrischen Kontaktierung der Gasdiffusionsfilze erklären, die aufgrund ihres faserigen, elastischen Aufbaus schon bei den unbehandelten Platten für einen guten elektrischen Kontakt sorgen.

Durch das beidseitige Anschleifen der Bipolar-Halbplatten lässt sich der Gesamtwiderstand um nahezu Faktor drei reduzieren, was die besondere Bedeutung der Oberflächen-Nachbehandlung verdeutlicht.

Für die spritzgießtechnische Herstellung von hochgefüllten Compound-Bipolarplatten sind demnach nicht nur ein hoher Füllgrad des Compounds für einen möglichst geringen Widerstand verantwortlich, sondern auch ein optimierter Nachbehandlungsprozess aller Kontaktoberflächen. Je höher ein Compound gefüllt ist, desto anspruchsvoller ist er im Spritzgießprozess zu verarbeiten. Vor diesem Hintergrund ist abzuwägen, inwieweit eine Erhöhung des Compound-Füllgrades mit einer demzufolge anspruchsvollen spritzgießtechnischen Verarbeitbarkeit oder ein optimierter Oberflächen-Nachbehandlungsprozess zur Erreichung der gewünschten elektrischen Widerstände führen kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich das mechanische Anschleifen der Kontaktoberfläche untersucht.

Andere Oberflächen-Behandlungsverfahren, wie z.B. chemische oder physikalische, wurden hierbei noch nicht betrachtet, bieten aber vor diesem Hintergrund interessante Möglichkeiten, sofern sie sich in einen Massenprozess effizient und umweltfreundlich integrieren lassen.

8.6 Beurteilung der Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe zeigen einen sehr klaren Trend auf: Je anspruchsvoller der hochgefüllte Compound im Spritzgießprozess verarbeitet wird, desto günstiger wirkt sich dies auf die elektrischen Widerstände aus (siehe Diagramm 8.8). Eine Steigerung der Einspritzgeschwindigkeit und damit der Material-Schergeschwindigkeit während der Verarbeitung wirkt sich ebenso positiv auf die Widerstände aus wie eine Erhöhung der Schmelzetemperatur. Höhere Einspritzgeschwindigkeiten benötigen mehr mechanische Einspritzenergie während der Einspritzphase, wohingegen eine Steigerung der Materialtemperatur durch Reduktion der Viskosität dem entgegenwirkt (siehe Diagramm 6.6). Um diese Beziehung näher zu betrachten, soll ein Zusammenhang zwischen der spritzgießtechnischen Verarbeitbarkeit und dem elektrischen Widerstandsverhalten der Bipolarplatten hergestellt werden. Dazu werden die Durchgangswiderstände der beidseitig geschliffenen Bipolarplatten (Diagramm 8.8) mit den entsprechenden mechanischen Einspritzenergien (Diagramm 6.6) multipliziert und in der gleichen Weise aufgetragen. Das Ergebnis ist im nachfolgenden Diagramm zu erkennen:

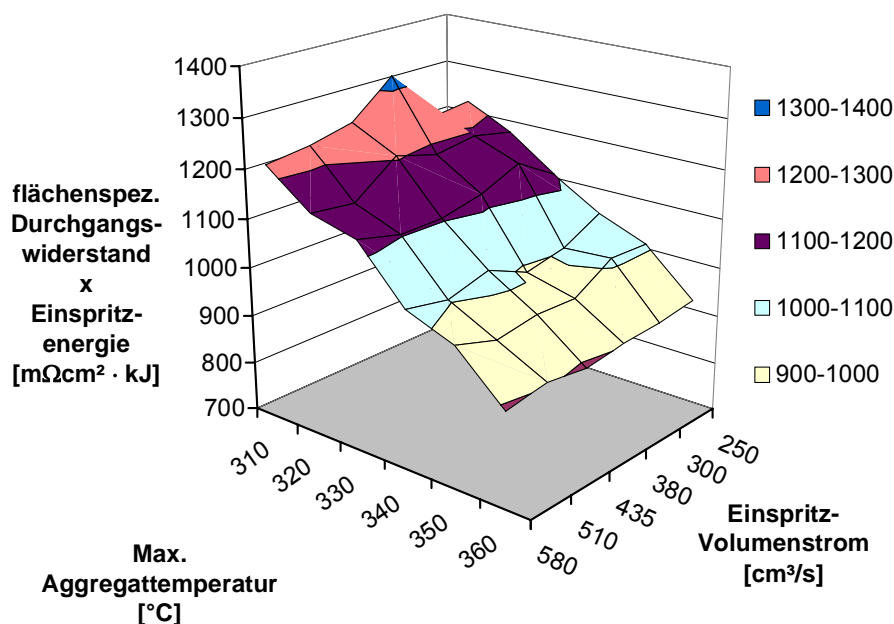


Diagramm 8.12: Produkt aus flächenspezifischem Durchgangswiderstand beidseitig geschliffener Spritzgieß-BPP und der mechanischen Einspritzenergie bei variierten Herstellungsparametern

Die Gegenüberstellung des Produkts aus Durchgangswiderstand und Einspritzenergie zeigt einen weiteren interessanten Zusammenhang auf: Bei hohen Einspritz-Volumenströmen

werden zwar deutlich höhere Einspritzenergien benötigt, jedoch werden diese durch die geringeren elektrischen Durchgangswiderstände im Produkt kompensiert. Es liegt ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der volumenstromabhängigen Steigerung der Einspritzenergie und der Reduktion des Durchgangswiderstands vor. Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich ebenso für das Produkt aus flächenspezifischem Bulk- bzw. Kontaktwiderstand und der Einspritzenergie (siehe Anhang Diagramm 12.16 und Diagramm 12.17).

Die Steigerung der Aggregattemperatur unterstützt ebenso die Reduktion der benötigten Einspritzenergie wie die Verringerung des elektrischen Widerstandes, was sich deutlich im aggregattemperaturabhängigen Verhalten des Produktes beider widerspiegelt. Daraus lässt sich folgern, dass eine Steigerung der Schmelzetemperatur sich gleichermaßen positiv auf die spritzgießtechnische Verarbeitbarkeit, als auch auf die elektrischen Eigenschaften hochgefüllter Compound-Bipolarplatten auswirkt.

Erklären lässt sich dieser Effekt für den Spritzgießprozess mit der Verringerung der Viskosität (siehe Kapitel 7.2.2). Die verarbeitungstemperaturabhängige Reduktion der Widerstände lässt auf eine deutlich verbesserte Kontaktierung der leitfähigen Füllstoffpartikel im Compound schließen. Entweder führt die Verringerung der Viskosität zu einer besseren Einbindung des Füllstoffs im Binder und damit zu einer besseren internen Kontaktierung (mehr Kontaktstellen) oder die für Polypropylen extrem hohen Verarbeitungstemperaturen bedingen einen so starken Polymerkettenabbau, dass die Füllstoffpartikel zwischen den verkürzten Polymerketten mehr und bessere Kontaktstellen finden. Eine Mischung aus beiden Möglichkeiten liegt nahe und führt zwangsweise zu der Frage, inwieweit sich der Polymerkettenabbau in der Compound-Bipolarplatte bemerkbar macht.

Herkömmliche werkstofftechnische Untersuchungen wie Biege- und Zugfestigkeitanalysen können dazu weitergehende Informationen liefern, jedoch ist dabei die starke Anisotropie der spritzgegossenen Compounds zu berücksichtigen. Die Werkstoffeigenschaften spritzgegossener Compound-Probekörper lassen sich nicht zwangsläufig auf spritzgegossene Bipolarplatten übertragen. Sogar beim Widerstandsverhalten lässt sich der Angussbereich vom Angussgegenbereich unterscheiden (siehe dazu auch die Diagramme im Kapitel 12.5 des Anhangs).

Aus diesem Grunde soll ein eigenes Verfahren eingesetzt werden, welches unter möglichst zellrealistischen Bedingungen die Werkstoffeigenschaften der spritzgegossenen Bipolarplatten beleuchtet und im Kapitel 9 vorgestellt wird.

8.6.1 Vergleich verschiedener Compound-Widerstände

Um die Ergebnisse dieser Widerstandsuntersuchung mit den Werten anderer Hersteller von Compound-Bipolarplatten zu vergleichen, sollen hier einige veröffentlichte Werte gegenübergestellt werden. Da bisher noch kein einheitliches Vermessungsverfahren existiert,

können die einzelnen Widerstandsangaben jedoch nicht immer direkt miteinander verglichen werden. Außerdem wird in den Veröffentlichungen oftmals nicht angegeben, welche Probenform benutzt, wie die Oberflächen vorbehandelt, unter welchem Anpressdruck gemessen und welches Gasdiffusionsmedium eingesetzt wurde. Unter diesen Voraussetzungen fällt es oftmals schwer, einen direkten Vergleich der Widerstandswerte zu ziehen. Angaben zu realistischen zweiteiligen Bipolarplatten mit strukturierten Oberflächen fehlen weitestgehend. Aus diesem Grunde sollen hier nur die Widerstands-Angaben zu unstrukturierten einteiligen Proben senkrecht zur Probengeometrie miteinander verglichen werden:

Tabelle 8.1: Gegenüberstellung verschiedener Graphit-Compound-Widerstände laut Herstellerangaben für unstrukturierte, einteilige Probekörper

Hersteller	Bezeichnung	Binder-material	Herstell-verfahren	flächen-spezifischer Widerstand [$\text{m}\Omega\text{cm}^2$]	volumen-spezifischer Widerstand [$\text{m}\Omega\text{cm}$]	volumen-spezifischer Leitwert [S/cm]	Dichte [g/cm^3]	Quelle
ZBT	82/5er	PP	Spritzgießen	11,7	48,8	20,5	1,76	-
SGL	PPG86	PP	Spritzgießen	12	55	18,2	1,85	[SGL-1]
	BBP4	Phenolharz	Heißpressen	5	24	41,7	1,97	[SGL-2]
	BMA5	PVDF	Heißpressen	11	50	20,0	2,10	[SGL-3]
	Sigraflex	Graphit-Folie	Kalander	6	100	10,0	1,78	[SGL-4]
Schunk	FU 4369	-	Heißpressen	-	50	20,0	1,90	[Schunk]
Morgan fuel cell	EF 150	-	-	-	15	66,7	1,80	[Müller]
BMC	940-8649	Duroplast	Heißpressen	-	20	50,0	1,82	[BMC]
Nedstack	Conduplate LT	-	Heißpressen	-	8,1	123,5	1,80	[Middelman]
	Conduplate MT	-	Heißpressen	-	9,1	109,9	2,00	
	Conduplate HT	-	Heißpressen	-	7,3	137,0	1,80	
Fraunhofer ICT	PP-C67/C4701	PP	-	-	40	25,0	-	[Kauffmann]

Anhand dieser Gegenüberstellung ist zu erkennen, dass das zu Bipolarplatten spritzgießfähige Compoundmaterial 82/5er, welches im Rahmen dieser Untersuchungen verwendet wurde, durchaus mit den Widerstandswerten anderer Hersteller verglichen werden kann. In dieser Zusammenstellung lassen sich die hier akquirierten Werte mit den spritzgegossenen Compounds der Firma SGL Carbon (heute Eisenhuth) am sinnvollsten gegenüberstellen. Es lässt sich erkennen, dass diese Compounds nahezu identische Widerstandswerte erreichen, wenngleich das hier verwendete Compound mit nur 82 Gew.-% vier Prozent weniger Füllgrad und eine fast fünf Prozent geringere Dichte aufweist.

9 Warmformbeständigkeit

Im Brennstoffzellenbetrieb sind die Bipolarplatten neben den anspruchsvollen chemischen Bedingungen auch der Prozesswärme und dem mechanischen Anpressdruck ausgesetzt. Ein sehr wichtiger werkstofftechnischer Kennwert ist demnach die Warmformbeständigkeit der spritzgegossenen Bipolarplatte. Hierbei soll jedoch nicht auf etablierte Verfahren zur Bestimmung der Warmformbeständigkeit zurückgegriffen werden ([DIN 75], [DIN 306]), da diese im Wesentlichen auf genormte Probekörper basieren, die entweder global verformt oder lokal von einem Prüfkörper durchdrungen werden. Im hier angewendeten Verfahren sollen vielmehr die spritzgegossenen Strukturen der Compound-Bipolarplatten hinsichtlich ihrer Warmformbeständigkeit untersucht werden.

Für die Anwendung in Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen sind Betriebstemperaturen von bis zu 110 °C denkbar. Es ist demnach zu untersuchen, wann und in welchem Umfang die Strukturen von spritzgegossenen Bipolarplatten unter Anpressdrücken, wie sie in der Brennstoffzelle auftreten, kollabieren. Dabei ist es zudem außerordentlich wichtig, Werte für das Kriechverhalten der Plattenstrukturen zu erhalten, da diese dauerhaft den Zellanpressdrücken ausgesetzt sind und dabei möglichst keinerlei Verformung aufweisen sollen.

9.1 Warmformbeständigkeits-Messapparatur

Zur Vermessung der Warmformbeständigkeit wurde die in Kapitel 8 beschriebene Widerstandsmessapparatur herangezogen. Diese besitzt alle notwendigen Einrichtungen, um die temperaturabhängige Dickenänderung einer Bipolarplattenprobe zu bestimmen. Alle Komponenten der Apparatur sind für eine maximale Betriebstemperatur von 200 °C ausgelegt. Beheizt wird die Apparatur von einem Ölheizbad der Firma *Julabo* (Model TD-6). Alle flüssigen Medien (Temperieröl und Kühlwasser) werden mittels Schnellverschluss-Kupplungen an die Apparatur angeschlossen, so dass diese schnell für die Widerstands- oder Warmformbeständigkeitsmessung umgebaut werden kann. Die verwendete Digital-Messuhr der Firma *Sylvac System* (μ S229 – Type 12,5mm – 0,001) erfasst über den beschriebenen Umlenkmechanismus die temperatur- und anpressdruckabhängige Proben-dickenänderung, ohne einem zu starken Einfluss der Gerätetemperatur ausgesetzt zu sein. Mit Hilfe der beiden Temperaturfühler dicht unter den Messoberflächen kann die applizierte Prüftemperatur auf den Probekörper erfasst werden. Für die Vermessung der Warmformbeständigkeit wurde je eine GDL über die Messpole gelegt und zwischen diesen die Probekörper verspannt, um die Bedingungen auch für diese Untersuchung so zellrealistisch wie möglich zu gestalten.

Zudem wurde mit der Software LabView ein eigenes Messprogramm entwickelt, um alle für die Warmformbeständigkeitsmessung notwendigen Parameter einstellen zu können und diese mitsamt den Messwerten aufzuzeichnen. Da die Messung der Warmformbeständigkeit zeitintensiv ist und sich über einen Zeitraum von mehreren Stunden erstreckt, konnten die Versuche über ein internes Netzwerk ferngesteuert überwacht und manipuliert werden.

Ein Nachteil der Messapparatur liegt in der nur manuell einstellbaren, hydraulisch aufgebrauchten Anpresskraft auf den Probekörper, die zwar aufgezeichnet, aber nicht geregelt werden kann. Zwar werden Änderungen der Anpresskraft über die federnde Lagerung der Messapparatur in der Presse und über einen pneumatischen Blasenspeicher im Hydraulikkreis gedämpft, können über längere Zeiträume jedoch nicht vollkommen beseitigt werden. Aufgrund dessen kam es zu Steigerungen der Anpresskraft von bis zu 25 % über den Sollwert. Die Veränderungen der Anpresskraft bedingen Schwankungen in den Messergebnissen der Warmformbeständigkeits-Untersuchungen.

9.1.1 Grundvermessung der Apparatur

Bevor mit der Vermessung von Probekörpern begonnen werden kann, muss die Messapparatur selber vermessen werden, um ihre temperaturabhängigen Verformungseigenschaften zu bestimmen. Dazu wurde statt einer Compoundprobe ein nur 0,1 mm dickes Aluminiumblech als Probekörper in die ansonsten vollständig - mit GDLs und Messuhr - aufgebaute Messapparatur eingelegt. Eine signifikante Dickenänderung ist von einer derart dünnen Probe nicht zu erwarten und kann somit vernachlässigt werden. Gestartet wurde die Messung bei 80 °C und mit einer konstanten Temperatursteigerung von 30 °C/h wurde diese bis auf 160 °C erhöht. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde diese für etwa eine Stunde gehalten, bevor mit der gleichen Temperaturrampe von 30 °C/h die Messtemperatur wieder auf 80 °C abgesenkt wurde. Alle für die Vermessung relevanten Werte wurden in einem 5 Sekunden Takt geloggt und dienen der Auswertung.

Insgesamt wurde dieser Versuch sechs Mal wiederholt, um Mittelwerte und Standardabweichungen bestimmen zu können. Das folgende Diagramm stellt die Ergebnisse einer Vermessung graphisch dar:

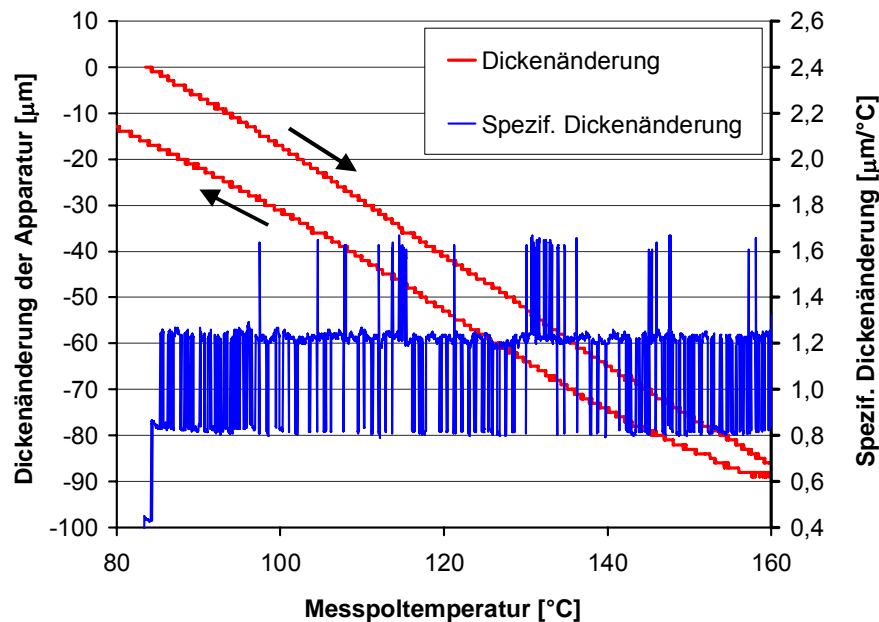


Diagramm 9.1: Auftragung der Hysteresekurve zur temperaturabhängigen Dickenänderung der Warmformbeständigkeits-Messapparatur

In Diagramm 9.1 sind die Messwerte zur thermischen Formveränderung der Messapparatur im relevanten Temperaturbereich aufgetragen. Die Messwerte wurden erst bei 83 °C berücksichtigt, um Einschwingeffekte am Beginn der Messung auszuklammern. Es ist zu erkennen, dass sich die Apparatur zwischen 83 und 160 °C sehr linear um etwa 87 µm verformt (was einer Verringerung der Probendicke entsprechen würde) und sich während der Abkühlphase wieder zurückverformt, wobei jedoch eine Restverformung von durchschnittlich 12 µm zurückbleibt. Diese ist mit der plastischen Verformung der beiden GDLs über den Messzeitraum zu erklären. Zusätzlich ist die temperaturspezifische Dickenänderung während der Aufheizphase aufgetragen, die sehr deutlich um einen nahezu konstanten Mittelwert pendelt. Dieser entspricht der Steigung der Dickenänderungsgeraden während der Aufheizphase. Aus den sechs Messungen ergab sich für die spezifische Dickenänderung ein Mittelwert von $-1,157 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ mit einer Standardabweichung von $\pm 3,3 \%$. Diese apparaturabhängige Grundverformung wird in den nachfolgenden Auswertungen berücksichtigt.

9.2 Messablauf

Für diese Untersuchungen konnten keine vollständigen Bipolarplatten benutzt werden, da das eigentliche Messfeld bzw. die Kontaktierungsfläche der Messapparatur nur 20 x 20 mm² groß ist. Aus diesem Grunde wurden aus den Bipolarplatten Probekörper von 25 x 25 mm² Größe herausgearbeitet. Größere Proben würden aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Compoundmaterials zu viel Wärme konvektiv an die Umgebung abgeben und damit die Messergebnisse verfälschen. Einer Bipolarplatte wurden je drei Proben nach immer gleichem Schnittmuster entnommen:

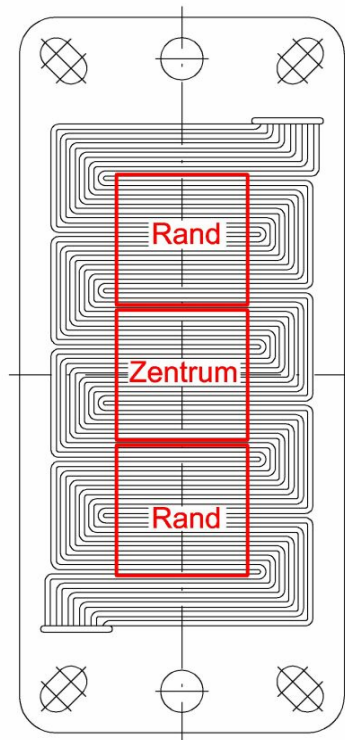


Abbildung 9.1: Schnittmuster zur Entnahme von drei Probekörpern aus einer Bipolarplatte für die Warmformbeständigkeitsuntersuchung

Wegen des hohen Zeitaufwandes zur Untersuchung der Warmformbeständigkeit wurden nicht alle 36 Prozessparameterpunkte herangezogen. Die Wahl fiel auf die sechs Parameterpunkte, welche auf der Matrixdiagonalen des Prozessparameterfeldes liegen:

Tabelle 9.1: Darstellung der sechs untersuchten Punkte des Prozessparameterfeldes

		Einspritz-Volumenstrom [cm³/s]					
		250	300	380	435	510	580
Spritzaggregattemperatur an der Düse [°C]	310	X	♦	♦	♦	♦	♦
	320	♦	X	♦	♦	♦	♦
	330	♦	♦	X	♦	♦	♦
	340	♦	♦	♦	X	♦	♦
	350	♦	♦	♦	♦	X	♦
	360	♦	♦	♦	♦	♦	X

Aus den hier dargestellten sechs Punkten wurde je eine Bipolarplatte und aus diesen wiederum drei Proben für die Warmformbeständigkeitsuntersuchung entnommen. Um die beiden herausgearbeiteten Fragmente einer Bipolar-Halbplatte aneinander auszurichten und zu fixieren, war es notwendig, die beiden Stücke an zwei gegenüberliegenden Ecken der Innenseite miteinander zu verkleben. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Kühlluftstege exakt aufeinander liegen und nur eine möglichst minimale Menge an Klebstoff verwendet

wird, damit dieser nicht zur Verfälschung der Messergebnisse beitragen kann. Auf diese Weise können die Probekörper problemlos in die Messapparatur eingelegt werden:

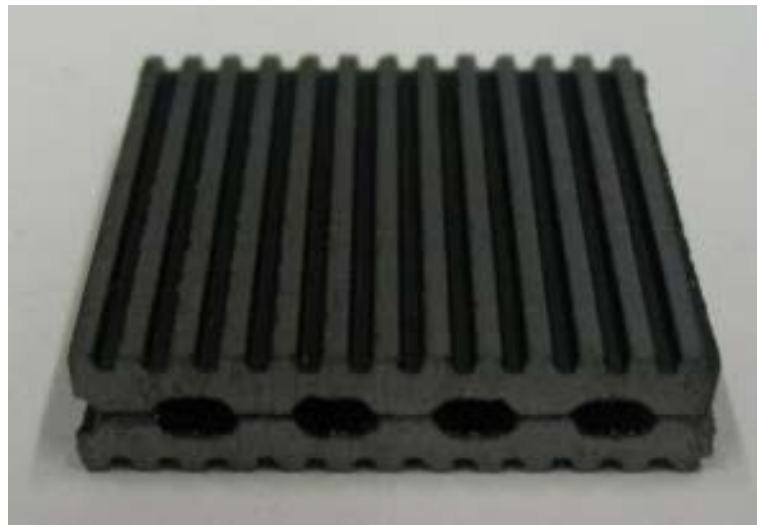


Abbildung 9.2: Probekörper für die Warmformbeständigkeitsmessung

Die eigentliche Warmformbeständigkeitsmessung findet in dem Temperaturbereich zwischen 80 bis 160 °C statt. Dazu wurde die Messapparatur zu Beginn auf 80 °C aufgeheizt. Nach dem Durchheizen der Apparatur kann die Probe eingelegt werden, wobei, ähnlich dem Vorgehen bei der Widerstandsmessung, darauf geachtet wurde, dass die Messspitzen genau in der Probenmitte auf den mittleren Steg treffen. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass die Ergebnisse nicht aufgrund einer asymmetrischen Belastung verfälscht werden. Um Wärmekonvektion weitestgehend zu unterbinden, wird um die Messprobe eine Schaumstoffisolierung gelegt. Anschließend wird die Messapparatur mittels der Handhydraulik zusammengefahren und die Probe mit 25 bar Anpressdruck (bezogen auf die Steg-Kontaktflächen) belastet. Danach kann die Digitalmessuhr an den Umlenkmechanismus herangefahren und justiert werden.

Im Anschluss daran beginnt die eigentliche Messung durch Starten der Aufheizphase mit einer konstanten Temperaturrampe von 30 °C/h. Mit dieser langsamen Temperatursteigerung ist sichergestellt, dass die Messprobe möglichst die Umgebungstemperatur annimmt und keine dynamischen Temperatur-Effekte die Messergebnisse verfälschen.

Während der Messung werden alle relevanten Daten wie Temperaturen, Anpressdruck und Dickenänderung mit Hilfe des Messprogramms alle fünf Sekunden aufgezeichnet und in einer ASCII-Datei gespeichert. Diese kann im Anschluss zur Auswertung herangezogen werden.

9.3 Messergebnisse

Das nachfolgende Diagramm zeigt den typischen Temperaturverlauf und die Dickenänderungsverläufe der Messapparatur sowie der Apparatur mitsamt der zu untersuchenden Probe:

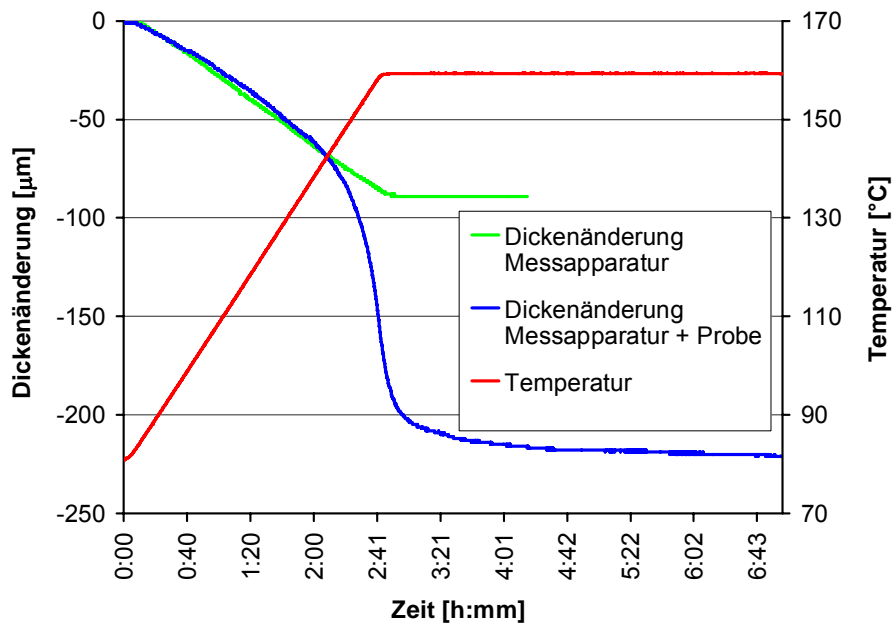


Diagramm 9.2: Temperaturverlauf und Dickenänderungen der Messapparatur bzw. Bipolarplattenprobe während der Warmformbeständigkeitsmessung

Die Differenz des Gesamt-Dickenänderungsverlaufs und der Dickenänderung der Messapparatur charakterisiert die temperaturabhängige Verformung der Bipolarplattenprobe. Bemerkenswert an dieser Darstellung ist der Umstand, dass sich die Verformung der Bipolarplatte bei der Zieltemperatur von 160 °C auf einem hohen Niveau nahezu stabilisiert und es nicht zum vollständigen Kollabieren der Kanalstrukturen kommt. Jedoch schon deutlich früher ist die Trennung der beiden Dickenänderungsverläufe und damit der Beginn der Strukturverformung des Probekörpers auszumachen. Wird diese Differenz in einem Diagramm über der Temperatur aufgetragen, so ergibt sich folgende Darstellung:

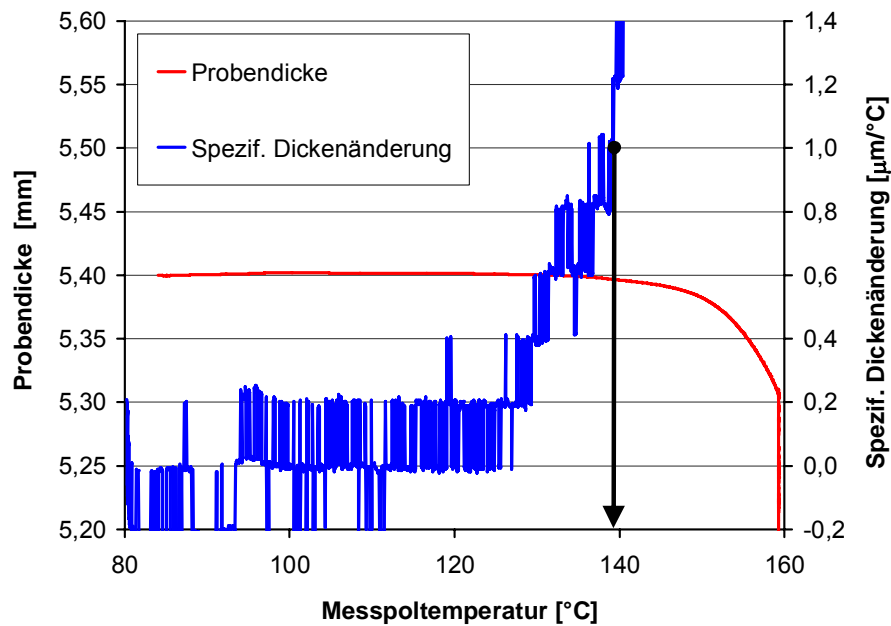


Diagramm 9.3: Verlauf der Probendicke und der spezifischen Dickenänderung über der Messpoltemperatur

In Diagramm 9.3 ist anhand der spezifischen Dickenänderung zu erkennen, ab wann sich die Struktur der Bipolarplatte aufgrund des Temperatureinflusses zu verformen beginnt. Die Probendicke bleibt über einen großen Temperaturbereich bis etwa 125 °C nahezu konstant, bevor sie bei höheren Temperaturen erst allmählich, dann deutlich stärker abnimmt. Um eine einheitliche Temperatur zu definieren, bei der von einer klaren Verformung der Bipolarplattenstruktur auszugehen ist, wird die spezifische Dickenänderung herangezogen. Erreicht diese dauerhaft einen Wert von über 1 µm/°C, so setzen die Nutstrukturen der Bipolarplatte der thermischen und mechanischen Belastung einen deutlich verminderten Widerstand entgegen und die dazu notwendigen Messpoltemperaturen werden im Folgenden als Erweichungs-Temperaturen definiert. Das nachfolgende Diagramm stellt die Erweichungs-Temperaturen aller untersuchten Proben gegenüber:

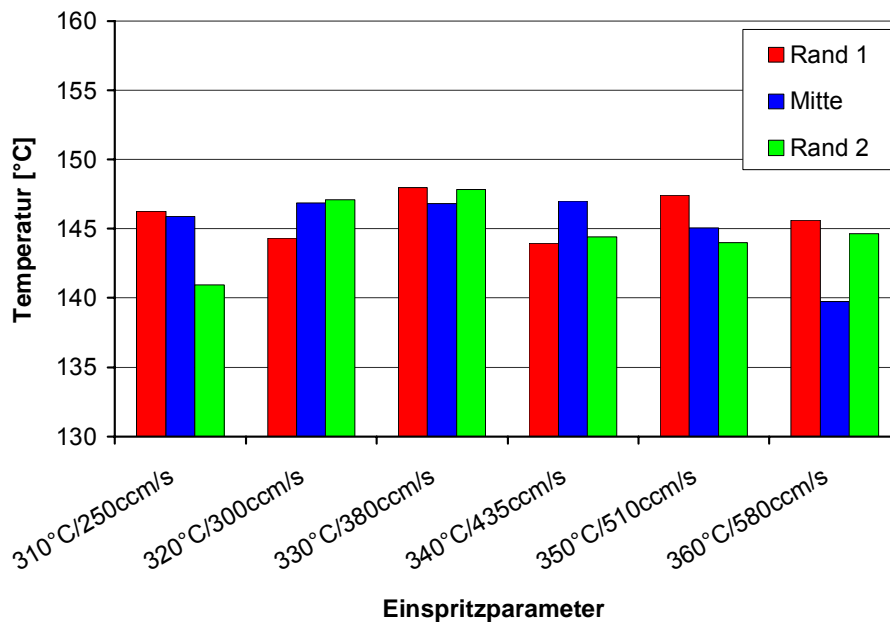


Diagramm 9.4: Erweichungstemperaturen aller untersuchten Messproben

Es zeigt sich trotz der nicht regelbaren Anpresskraft ein relativ gleichmäßiger Verlauf der Erweichungs-Temperaturen aller untersuchten Proben dieser Messreihe nahezu unabhängig von den Verarbeitungsparametern. Die Annahme, dass anspruchsvollere Verarbeitungsbedingungen (wie hohe Temperatur und hohe Schergeschwindigkeit) sich negativ auf die mechanische Stabilität der Bipolarplatten auswirken, kann mit den Ergebnissen dieser Warmformbeständigkeitsuntersuchung nicht bestätigt werden. Dies deutet darauf hin, dass der vermutete Polymerkettenabbau des Binders in einem weit geringeren Umfang stattfindet und somit die anspruchsvollen Verarbeitungsbedingungen keine erkennbaren Nachteile in der Warmformbeständigkeit aufzeigen. Die größeren Messabweichungen lassen sich mit der nicht regelbaren Anpresskraft erklären. Zwischen den einzelnen Probenabschnitten ist nur eine geringe Abweichung auszumachen:

Tabelle 9.2: Durchschnittliche Erweichungs-Temperaturen aller Probenabschnitte

Probenabschnitt	Ø Erweichungs-Temperatur	Standard-Abweichung
Rand-1	145,9 °C	1,6 °C
Mitte	145,2 °C	2,8 °C
Rand-2	144,8 °C	2,4 °C

Diese Messergebnisse zeigen auf, dass trotz des Polypropylens als Binder die spritzgegossenen Bipolarplatten Messumgebungs-Temperaturen von deutlich über 100 °C widerstehen können. Dies bestätigt ihre Eignung zur Verwendung in Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen, die bisher lediglich Temperaturen von bis zu 100 °C aufweisen.

In Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen, die mit PBI-Membranen bis zu 200 °C betrieben werden können [Heinzel-2], [Burfeind], [Mahlendorf], reichen diese Warmformbeständigkeitswerte jedoch nicht aus. Wichtig ist dennoch die Feststellung, dass mit Polypropylen gebundene hochgefüllte Graphit-Compounds auch bei Temperaturen von über 100 °C in Brennstoffzellen einsetzbar sind, was auch die Verwendung von Membranen, die für Betriebstemperaturen von bis zu 120 °C entwickelt werden [VW], realistisch erscheinen lässt.

9.4 Langzeitversuch

Um diese Ergebnisse unter noch zellrealistischeren Bedingungen weitergehend zu validieren, wurde eine Brennstoffzelle mit sechs Bipolarplatten aufgebaut, zellrealistisch verspannt und in einem Ofen bei 110 °C für über 2100 Stunden ausgelagert. Für diesen Versuch wurden keine aktive MEAs, sondern nur je ein GDL-Ersatzstoff und eine Dichtung zwischen den Bipolarplatten eingelegt. Um einen konstanten Anpressdruck zu gewährleisten, wurden die im ZBT-Design üblichen Endplatten mit sechs Verspannungsschrauben plus Tellerfedern sowie den 15 Kraftverteilungsschrauben verwendet und der Stack unter Zuhilfenahme eines Präzisions-Drehmomentschlüssels mit den für Brennstoffzellen üblichen Drehmomenten verschraubt. Für den Aufbau des Stacks kamen sechs Bipolarplatten zum Einsatz, die, wie in der vorherigen Messung, unter sechs verschiedenen Herstellungsparametern verarbeitet wurden (siehe Tabelle 9.1).

Vor dem Zusammenbau wurden alle Bipolarplatten einer eingehenden Dickenuntersuchung mittels Mikrometerschraube der Firma *Mitutoyo* unterzogen. Dabei wurden insgesamt je sechs Punkte am Plattenrand (R1 – R6) und acht im Flowfieldbereich (F1 – F8) vermessen. Ebenso wurde der verspannte Stack an insgesamt sechs Stellen (AA – FF) vermessen:

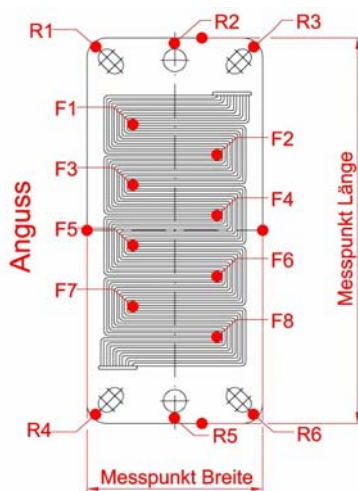


Abbildung 9.3: Messpunkte der Bipolarplatte

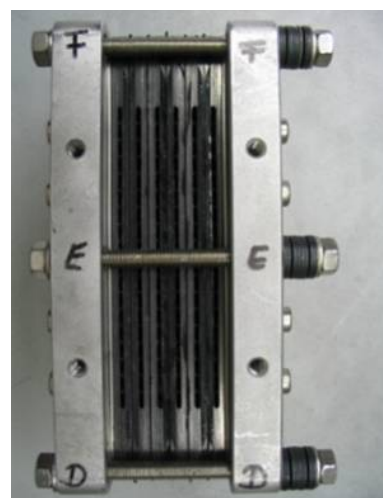


Abbildung 9.4: Verschraubter 5-Zeller-Stack mit markierten Messpunkten

Der Stack wurde mehrmals (nach 170, 1400 und 2100 Stunden) während des Langzeitversuchs nachgespannt und vermessen. Es zeigte sich, dass der Stack lediglich nach der ersten Untersuchung nachzuspannen war, indem die Anpress-Schrauben sich beim vorgeschriebenen Drehmoment nachziehen ließen, was auf ein Setzverhalten des Stacks deutet. In allen weiteren Untersuchungen konnten die Schrauben jedoch nicht weiter nachgezogen werden. Das Nachspannen und Vermessen wurde dabei sehr zügig außerhalb des Ofens vollzogen, um die Stacktemperatur zu erhalten. Nach dem Langzeitversuch wurde der Stack wieder zerlegt und die Bipolarplatten nochmals vermessen, um den Einfluss des Langzeitversuchs auf die Plattendicke zu bestimmen. Das nachfolgende Diagramm zeigt das Ergebnis der Stackvermessung beispielhaft anhand eines definierten Messpunktes vor, während und nach dem Langzeitversuch:

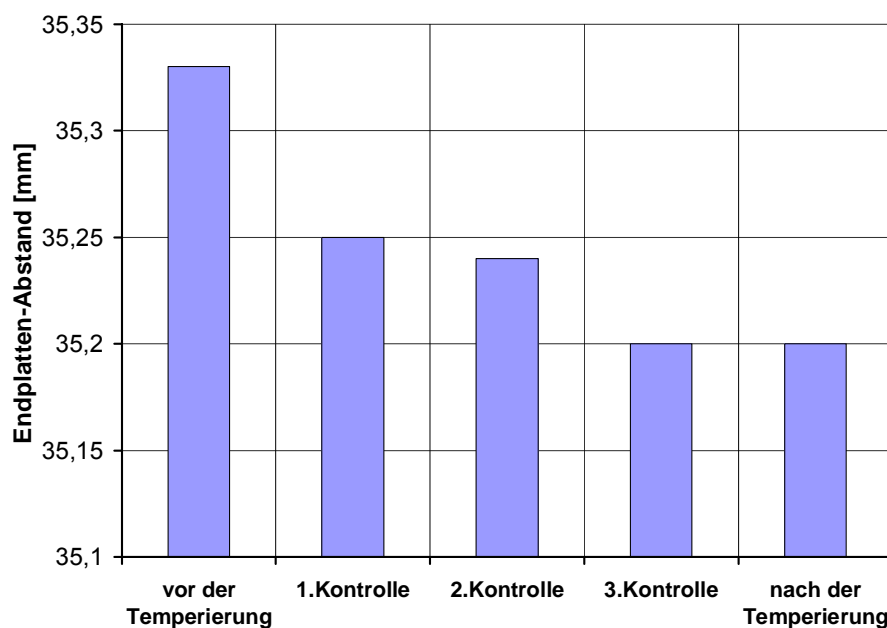


Diagramm 9.5: Ergebnisse der Dickenvermessung des Auslagerungs-Stacks

Es ist zu erkennen, dass der Stack nach dem Setzen nahezu konstante Dickenwerte aufweist. Im Falle des definierten Messpunktes hat sich die Dicke um 130 µm oder 0,4 % reduziert, wobei andere Messpunkte (insgesamt wurden sechs Punkte vermessen) diese Tendenz mit einer maximalen Dickenreduktion von lediglich 1 % bestätigen. Auch die Vermessungen der Bipolarplatten zeigen ein vergleichbares Bild. Es lassen sich nach über 2100 Stunden bei 110 °C nur sehr geringe Dickenänderungen an den verschiedenen Punkten der Bipolarplatten nachweisen. Die beiden folgenden Diagramme zeigen dazu die gemittelten Differenzen aller Messwerte vor und nach dem Langzeitversuch am Probenrand (R1 – R6) und im Flowfeldbereich (F1 – F8), aufgetragen über die Herstellungsparameter der untersuchten Bipolarplatten:

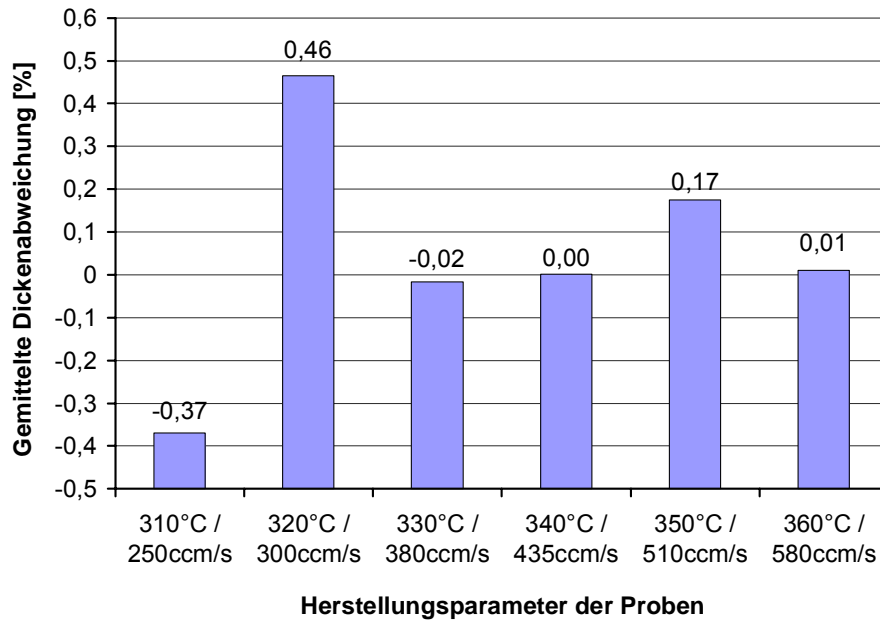


Diagramm 9.6: Prozentuale Differenz der Ergebnisse zur Dickenvermessung der Bipolarplatten im Randbereich

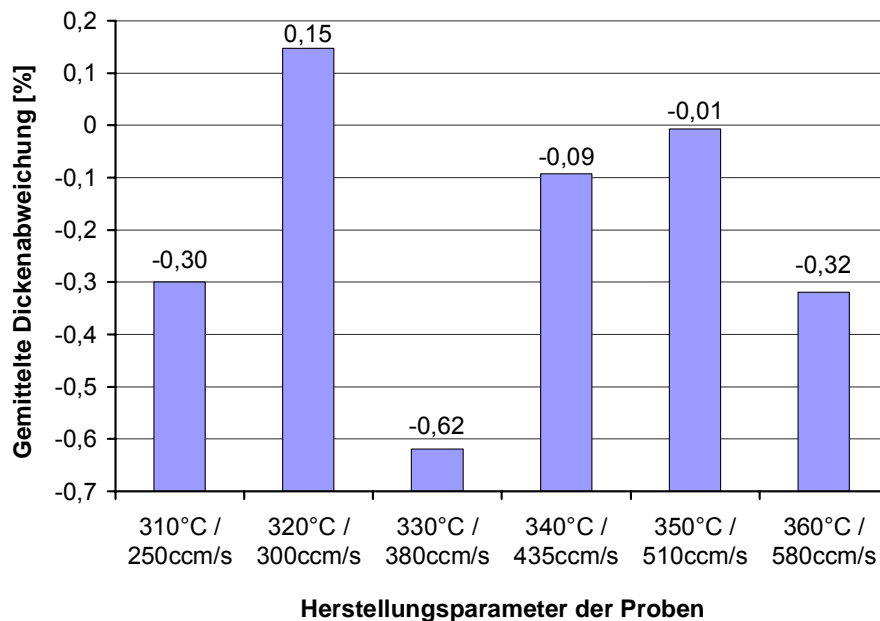


Diagramm 9.7: Prozentuale Differenz der Ergebnisse zur Dickenvermessung der Bipolarplatten im Flowfieldbereich

Die Ergebnisse zeigen eine nur sehr geringe Veränderung der Bipolarplattendicke über dem Messzeitraum auf. Die gemessenen Abweichungen liegen nahezu alle im Bereich der Messgenauigkeit, die mit einer Mikrometerschraube erreicht werden kann. Eine exaktere Vermessungsmethode der genauen Bipolarplatten-Topographie mittels eines berührungslosen Vermessungssystems wäre an dieser Stelle sehr wünschenswert. Des Weiteren zeigen diese Ergebnisse jedoch, dass die Bipolarplatten, unabhängig von ihren Spritzgieß-

parametern, den Langzeitversuch über mehr als 2100 Stunden bei 110 °C und stackrealistischen Anpressdrücken beinahe ohne jede Veränderung der Plattengeometrie überstanden haben. Auch ein durchaus erwartetes Kriechverhalten, welches sich auf die Plattendicke über einen längeren Belastungszeitraum auswirkt, konnte anhand dieser Daten nicht ausgemacht werden. Ob jedoch von keinerlei Kriechverhalten auszugehen ist, kann nur in längeren Versuchsreihen, vorzugsweise bei Wechseltemperierung, ermittelt werden.

Durch die Ergebnisse und aus den Daten dieses Langzeit-Warmformbeständigkeitstest, kann die Verwendung von spritzgegossenen Bipolarplatten - selbst solcher, die unter sehr anspruchsvollen Verarbeitungsbedingungen hergestellt wurden - bis zu Betriebstemperaturen von 110 °C bestätigt werden.

10 Anwendung spritzgegossener Bipolarplatten in PEM-Brennstoffzellen-Stacks

Wichtige Aspekte dieser Arbeit sind nicht nur die Materialentwicklung und die Verarbeitung hochgefüllter Graphit-Compounds im Spritzgießprozess zu Bipolarplatten, sondern auch deren Anwendung in betriebsfähigen Brennstoffzellen-Stacks. Die dargestellten Prozesskennwerte und Materialeigenschaften sollen sich auf funktionelle Bipolarplatten beziehen, die für den reproduzierbaren Aufbau und Betrieb von Brennstoffzellen zur Verfügung stehen. Demzufolge wurden die in dieser Arbeit hergestellten Bipolarplatten in funktionsfähigen Brennstoffzellen angewendet, die, je nach Betriebsweise, brennstoffzellentypische Kenndaten aufweisen, welche in diesem Kapitel dargelegt werden sollen.

10.1 Konstruktion der Brennstoffzelle

Parallel zum Entwurf und Konstruktion der Bipolar-Halbplatten nach Konzept 2, wie in Kapitel 5 beschrieben, wurde auch die Gesamtbrennstoffzelle ausgelegt und konstruiert. Die Bipolarplatte als funktionsbestimmendes Element eines Brennstoffzellen-Stacks steht nicht allein, sondern muss auf die anderen Komponenten, seien es die Wiederholelemente wie Dichtungen, Gasdiffusionsschichten und die MEA, oder die Endplatten-Baugruppe, abgestimmt werden.

Da der Dichtungsrahmen der Bipolarplatte glatt und auf gleicher Höhe wie die Steg-Kontaktspitzen liegt, sollten Flachdichtungen verwendet werden. Dazu muss die Dicke der komprimierten Gasdiffusionsschicht bekannt sein - oder besser - ein Kraft-/Weg-Diagramm der kraftabhängigen Dickenänderung aufgenommen werden. Die Dicke der komprimierten Dichtung muss diesem Dickenänderungsverhalten der Gasdiffusionsschicht angepasst werden.

Die mechanische Krafteinleitung in den Stack mittels der Verspannungsschrauben über die Endplatten ist ein weiterer nicht zu unterschätzender Punkt der Brennstoffzellen-Konstruktion. Als Endplatten sollten aus Gewichts- und Verarbeitungsgründen Aluminiumplatten ausreichender Dicke verwendet werden. Diese werden über sechs Verspannungsschrauben, die über der langen Flanke der Zelle verteilt sind, verspannt und pressen den dazwischen liegenden Brennstoffzellen-Stack zusammen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der Stack möglichst mit einer homogen verteilten Flächenlast zu komprimieren ist. Die sechs Punktlasten der Verspannungsschrauben müssen in eine Flächenlast über der aktiven Fläche und parallel dazu in eine weitere - idealisierte - Linienlast im Dichtungsbereich übersetzt werden. Diese Aufgabe kommt den Endplatten zu und muss durch konstruktive Maßnahmen erfüllt werden. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung von sehr dicken

Endplatten, die sich infolge des hohen Widerstandsmomentes nur gering verformen. Diese Option bietet allerdings nicht die Garantie einer homogenen Flächenlast im Bereich der aktiven Fläche. Eine weitere Möglichkeit besteht im Einsatz elastisch federnder Elemente zwischen den Endplatten und dem Stack, die die Kräfte auf die entsprechenden Bereiche verteilen. Dadurch wird die Endplatten-Konstruktion unter Umständen sehr aufwändig und die Baugröße nimmt erheblich zu.

Für die hier zu entwickelnde Endplatten-Baugruppe wurde ein möglichst einfaches und auch nachträglich justierbares System bevorzugt. Die Aluminium-Endplatten fallen dabei mit 14 mm vergleichsweise dick aus, bieten aber die Gelegenheit, orthogonal zur Platte im Bereich der aktiven Fläche und der Dichtungen eine Vielzahl von Gewinde-Durchgangsbohrungen aufzunehmen. Mit Hilfe von Schrauben können in diesen Durchgangsbohrungen Punktlasten in den relevanten Bereichen auf den Stack aufgebracht werden. Die sechs Punktlasten der Verspannungsschrauben im Außenbereich des Stacks werden so auf insgesamt 15 kleinere Punktlasten innerhalb der Stackfläche übertragen. Diese 15 (3 x 5) Punktlasten wirken auf die aktive Fläche sowie den Dichtungsbereich und können so - idealisiert - eine Flächenlast abbilden.

Zwischen den Endplatten und dem Stack befinden sich weitere notwendige Bauteile. Eine Isolierplatte aus Kunststoff verhindert einen elektrischen Kontakt und reduziert die Wärmeleitung in die Aluminium-Endplatten. Zusätzlich unterstützt die Isolierplatte eine homogene Verteilung der 15 Punktlasten in eine Flächenlast. Um ein Einsinken der Schrauben in die weichere Isolierplatte zu vermeiden, wird eine weitere dünne Stahlplatte zwischen die Aluminium-Endplatte und die Isolationsplatte eingebaut. Der Leistungsabgriff aus dem Stack erfolgt mittels Stromabnehmerplatten an den Enden des Stacks. Diese müssen in sehr gutem elektrischen Kontakt mit den Rand-Bipolarplatten stehen und Anschlussmöglichkeiten für den elektrischen Abgriff der Stackleistung bieten.

Eine wichtige weitere konstruktive Aufgabe ist durch den Medienein-/auslass sowie durch den Anschluss der Medienzuführungen gegeben. Die Medien (Edukt- und Produktgase sowie evtl. das Kühlmedium) müssen, ohne die elektrische Entkoppelung oder den Kraftfluss der Endplatten zu stören, in die Medienführungskanäle des Stacks ein- und ausgeleitet werden. Dazu wurden, um den Gedanken einer möglichst einfach gestalteten Konstruktion fortzuführen, Hülsen mit Kragen als Edelstahl-Drehteile vorgesehen. An diese können kommerziell erhältliche Medienanschlüsse (z.B. von der Firma PARKER oder Swagelock) mittels einer Klemmringverschraubung angeschlossen werden. Diese Anschlusshülsen durchdringen die End-, Zwischen-, Isolations- und Stromabnehmerplatte und werden über ihren Kragen an einen O-Ring gedrückt, über den sie gasdicht mit der Rand-Bipolarplatte verbunden sind.

Die nachfolgende Abbildung 10.1 zeigt ein 3D-Schnittmodell der Brennstoffzelle im Bereich des Medieneinlasses. Alle hier verwendeten O-Ringe sind zur besseren Kenntlichkeit in grüner Farbe dargestellt, wohingegen alle anderen Bauteile eine möglichst realistische Farbgebung haben. Daneben ist im Schnittbereich auch eine der 15 Kraftverteilungsschrauben zu erkennen, die unter einem definierten Drehmoment in die Aluminium-Endplatte eingeschraubt werden und so eine homogene Kraftverteilung in den Stack ermöglichen.

Zu erkennen sind auch eine der vergoldeten Stromabnehmerplatten, die über Bohrungen an herausragenden Zungen einen Abgriff der elektrischen Leistung ermöglicht, die Isolationsplatte aus schwarzem Kunststoff sowie die mechanisch schützende Stahl-Zwischenplatte.

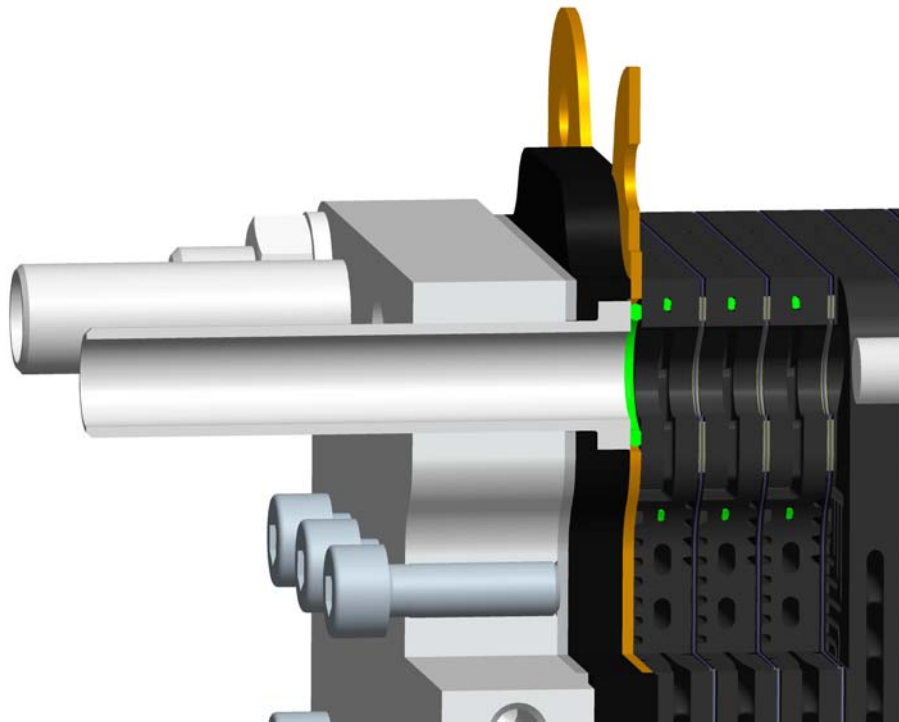


Abbildung 10.1: 3D-Schnittdarstellung einer Endplatten-Baugruppe und des Medieneinlassbereichs der Brennstoffzelle.

In der oben dargestellten Ansicht sind auch die Einlassbereiche der ersten drei aktiven Zellen des Stacks zu erkennen. Jede Einzelzelle besteht aus einer festen, immer wieder verwendeten Anzahl von Bauteilen, den so bezeichneten "Wiederholelementen". Zu diesen gehören zwei Bipolar-Halbplatten mit insgesamt vier O-Ringen, zwei Stanzdichtungen, zwei Gasdiffusionsschichten (GDL) und eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA).

Die Abbildung 10.2 zeigt eine Explosionsdarstellung aller Wiederholelemente einer Einzelzelle in einem Brennstoffzellen-Stack. Dabei ist der Aufbau einer Einzelzelle zu erkennen. Die O-Ringe zum Abdichten der Medienführungen im Bipolarplatten-Zwischenraum sind in die O-Ringnuten der Bipolar-Halbplatte eingelassen. Die Stanzdichtungen liegen direkt auf dem Dichtungsrahmen der Bipolarplatte. Die GDL wird auf die Flowfieldstruktur in den Innenbereich der Dichtung gelegt.

Die MEA hat als Stanzteil die gleichen Außenabmessungen und Mediendurchführungslöcher wie die Bipolarplatte. Im Bereich der aktiven Fläche ist sie mit Katalysatormaterial beschichtet. Sie wird innen von den GDLs und außen von den Dichtungen eingefasst:

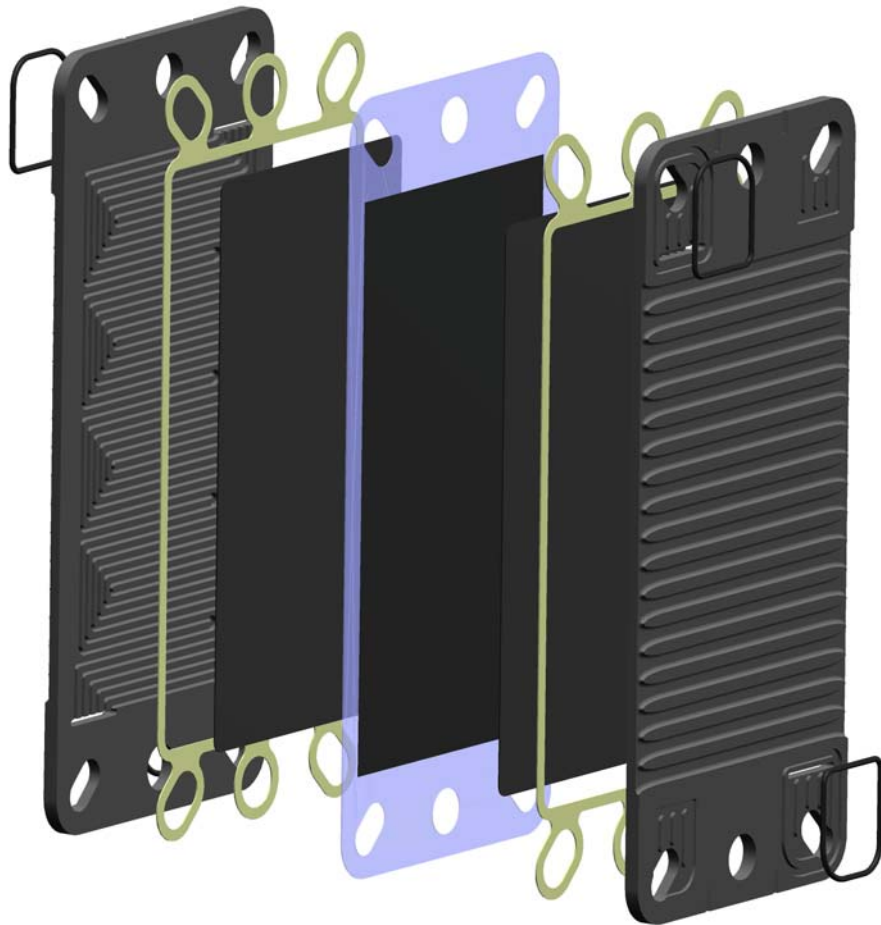


Abbildung 10.2: Explosionsdarstellung aller Bauteile einer Einzelzelle.

Eine Brennstoffzelle wird aus zwei Endplatten-Baugruppen und den der Anzahl der aktiven Zellen entsprechenden Wiederholelemente-Baugruppen zusammengesetzt und verspannt. Die folgende Abbildung zeigt die Disposition einer luftgekühlten Brennstoffzelle mit 24 aktiven Zellen und deren Hauptabmessungen:

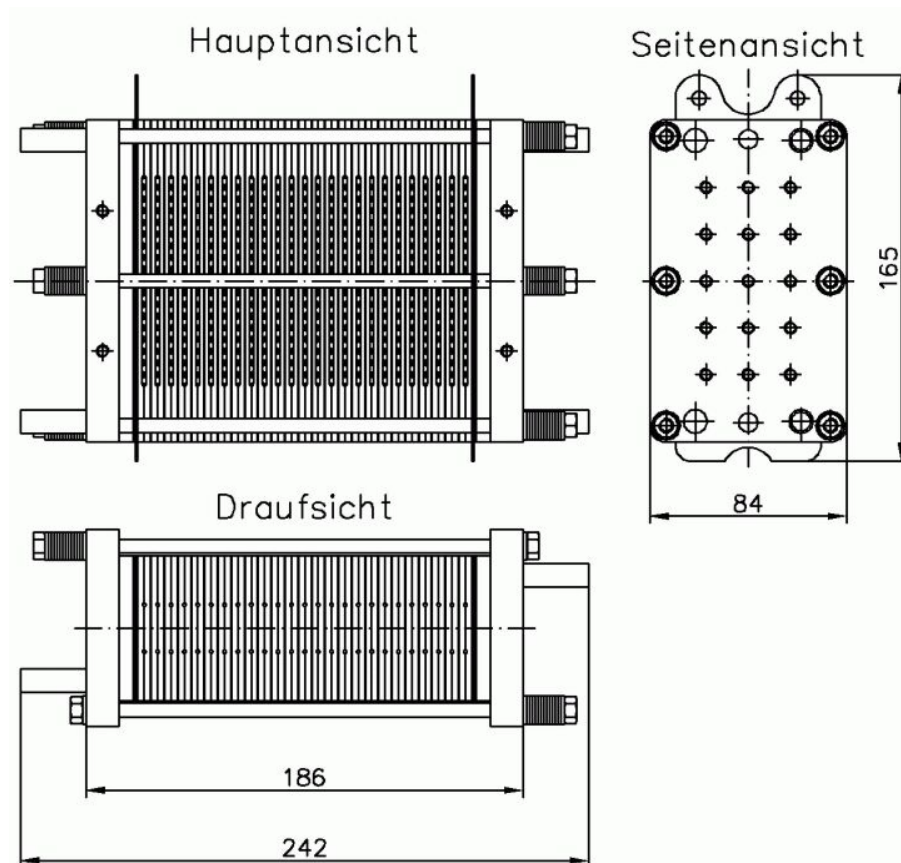


Abbildung 10.3: Dispositionsdarstellung eines luftgekühlten, 24-zelligen Brennstoffzellenstacks im ZBT-Design mit Hauptabmaßen

In der Dispositionsdarstellung sind die Tellerfederpackete an den sechs Haupt-Verspannungsschrauben zu erkennen, die alternierend zu den Gaseinlasshülsen angeordnet sind. Mit Hilfe dieser Tellerfederpackete soll die Stack-Anpresskraft bei verschiedenen Stack-Temperaturen konstant gehalten werden.

10.2 Montage der Brennstoffzelle

Die hier dargestellte Stack-Konstruktion besteht noch aus einer großen Anzahl von Einzelbauteilen, die eine manuelle Montage des Stacks notwendig machen. Besonders die richtige Positionierung der Dichtungen stellt hohe Anforderungen an die Montagefertigkeit während des Stackaufbaus. Bei der MEA ist auf die richtige Lage zu achten, da die Beschichtungen mit Katalysatormaterial sich auf der Anoden- und Kathodenseite unterscheiden. Ein Fehleinbau hat eine deutliche Leistungsreduzierung der Brennstoffzelle zur Folge.

Zur manuellen Montage wird zunächst eine Endplatten-Baugruppe waagrecht auf ein Montagefundament gesetzt, das über zwei Führungsbolzen durch die beiden Positionierungsbohrungen alle Bauteile zueinander ausrichtet. Die Brennstoffzellen werden in einer eigenen Vorrichtung zu zweizelligen Sub-Stacks vormontiert, bevor sie auf die Endplatten-

Baugruppe und das eigentliche Stackaufbau-Fundament mit den zwei Führungsbolzen gesetzt werden. Nach Aufbau der gewünschten Anzahl an Zellen wird die zweite Endplatten-Baugruppe aufgesetzt und die sechs Verspannungsschrauben durch die Bohrungen der Endplatten geschoben. Daraufhin wird der Stack in mehreren Schritten durch sukzessive Erhöhung des Anzugdrehmomentes über Verspannungsschrauben komprimiert. Ist die gewünschte Verspannungskraft erreicht, kann der Stack vom Montagefundament abgehoben und die insgesamt 15 Kraftverteilungsschrauben in den Endplatten mit definiertem Drehmoment angezogen werden. Dadurch wird die Verspannungskraft in die aktive Fläche des Stacks verteilt und die eigentliche Montage der Brennstoffzelle abgeschlossen. Im Anschluss erfolgen nach Vorgabeplan diverse Dichtheitstests, bevor der Stack in einem eigens dafür aufgebauten Teststand eingefahren werden kann. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen einen vormontierten Substack und die Stackmontage auf dem Montagefundament:



Abbildung 10.4: Aufbau eines "Sub-Stacks" in eigener Montagevorrichtung

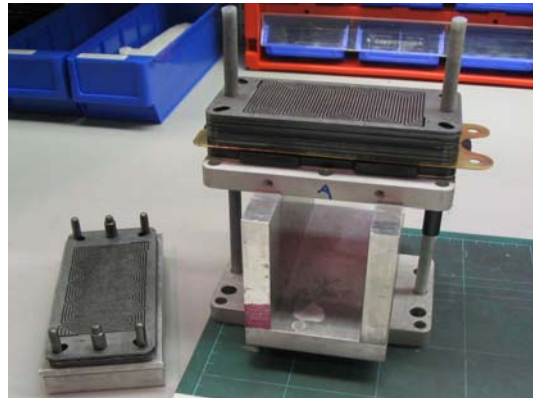


Abbildung 10.5: Stackmontage auf Montagefundament mit Führungsstangen

10.3 Betriebsdaten von Brennstoffzellen mit Spritzgieß-Bipolarplatten

Die Kernaufgabe dieser Arbeit zielte neben der spritzgießtechnischen Herstellung der Bipolarplatten auch auf ein zweckgerechtes Design, welches den Einsatz der Platten in funktionsfähigen Brennstoffzellen und den Aufbau einer Kleinserie von Brennstoffzellen mit Spritzgieß-Bipolarplatten ermöglicht.

Mit dem hier entwickelten Konzept lassen sich Brennstoffzellen mit Größen von einer bis zu 40 aktiven Zellen aufbauen. Eine noch größere Zellanzahl schränkt der Querschnitt des Gasführungs-Longlochs ein, da mit zunehmender Anzahl von Zellen eine immer größere Luftmenge zur Versorgung des Stacks gepumpt werden muss. Höhere Volumenströme bei gleich bleibendem Querschnitt führen jedoch im Stackbetrieb zu unkontrollierbarer Unterversorgung einzelner Zellen und damit zu einem Einbruch der Zelleistung. In der

Praxis stellte sich für die hier vorgestellte Stack-Konstruktion eine Zellanzahl zwischen 20 bis 36 Zellen als sinnvoll heraus. Bei einem Brennstoffzellensystem mit einer nutzbaren Ausgangsspannung von 12 V hat sich am Zentrum für Brennstoffzellen-Technik ein Stack mit 24 aktiven Zellen etabliert. Das nachfolgende Diagramm zeigt die U/I-Kennlinie und die Stackleistung über der Stromdichte für einen luftgekühlten 24-Zellen-Stack mit spritzgegossenen Bipolarplatten:

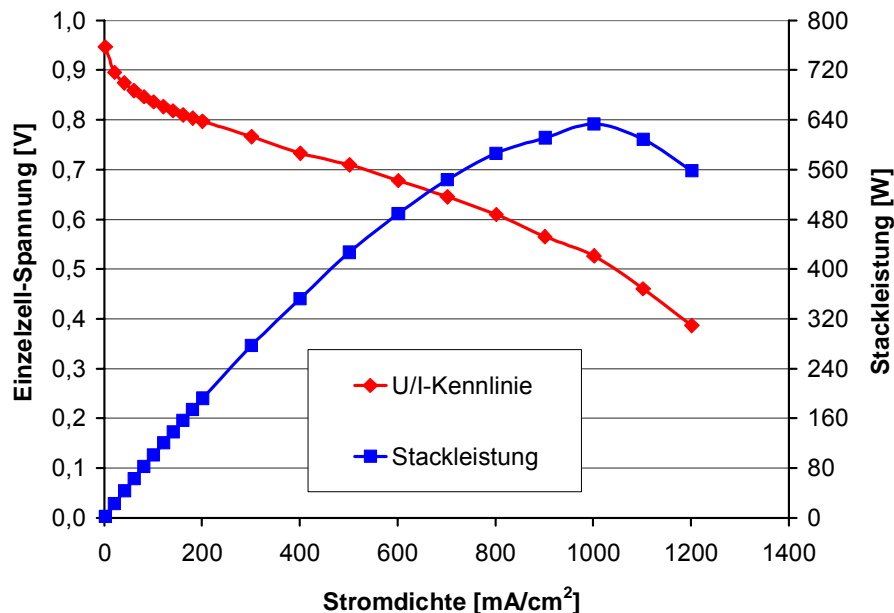


Diagramm 10.1: Strom-/Spannungs-Kennlinie und Leistungsverhalten eines luftgekühlten 24-Zellen-Stacks mit spritzgegossenen Bipolarplatten

Bei diesen Kennwerten ist zu beachten, dass die Daten nicht unter Teststands-Bedingungen aufgenommen wurden, sondern einem portablen System entstammen, welches mit fünf-lagigen MEA-Einheiten (Membran-Elektroden-Einheit plus GDLs) der Firma 3M aufgebaut wurde (beidseitig $0,4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ Platinbeschichtung). Die Kathodenzuluft wurde mittels Membranpumpe (Firma KNF – Bezeichnung N 838_DC) dem System zugeführt, wobei die notwendige Luftmenge an den Betriebspunkt angepasst wurde. Mit Hilfe eines Hohl-faser-Membranbefeuchters (Firma EnerFuel - Typ EFH100-AA) wurde zusätzlich die Kathodenzuluft durch die Kathodenabluft befeuchtet. Der Wasserstoffstrom wurde ebenfalls über eine Membranpumpe (Firma Schwarzer Precision – Bezeichnung SP 700 EC) mit einem Umlauf-Volumenstrom von $7 \text{ l}/\text{min}$. recycierend durch den Stack gepumpt. Der Druck auf der Anodenseite wurde dabei dem kathodenseitigen Druck über ein Druck-Reduzierventil angepasst.

Das auf der Anodenseite austretende Wasser wurde über einen Abscheider dem Anodenstrom entnommen. Dieses portable Brennstoffzellensystem versorgte sich selbst (Alle Pumpen, Ventile und Kontrollaggregate werden von der Brennstoffzelle gespeist. Zum

Anfahren wird ein kleiner Akkumulator eingesetzt.) und ist für eine Systemausgangsleistung von 300 - 400 W ausgelegt.

Es ist zu erkennen, dass trotz des einfachen Aufbaus der Brennstoffzelle mit spritzgegossenen, zweiteiligen Compound-Bipolarplatten hohe Stromdichten von bis zu 1200 mA/cm^2 erreicht wurden. Aufgrund der in Massenproduktionstechnik sehr günstig herzustellenden Spritzgieß-Bipolarplatten eröffnet sich die Möglichkeit, die Kosten einer wesentlichen Komponente von PEM-Brennstoffzellen um einen erheblichen Faktor zu reduzieren. Die hohe Reproduzierbarkeit der Compound-Spritzgießartikel kommt einer Qualitätssicherung der Produktion von Bipolarplatten und ebenso der Forderung einer Brennstoffzelle nach hoher Homogenität der Bauteileigenschaften entgegen.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass das Spritzgießen von hochgefüllten Graphit-Compounds zu dünnen, beidseitig strukturierten Bipolarplatten grundsätzlich darstellbar ist und diese Spritzgieß-Bipolarplatten auch in betriebsfähigen Brennstoffzellen eingesetzt werden können. Durch die Spritzgießtechnik wird es ermöglicht, die Verarbeitungszeiten der Bipolar-Halbplatten um einen bedeutenden Faktor zu senken und dabei gleichzeitig eine sehr hohe Reproduzierbarkeit des Artikels zu gewährleisten, was neben der Qualitätssicherung des Massenprozesses auch den Anforderungen der Brennstoffzellen-Technik entgegenkommt. Bei der Verwendung thermoplastisch gebundener Graphit-Compounds können die in Bipolarplatten notwendigen Löcher für die Gasführung direkt beim Spritzgießen dargestellt werden, wodurch eine nachträgliche spanende Bearbeitung der Bipolarplattengeometrie entfallen kann. Lediglich die äußeren Kontaktflächen müssen zur Verringerung der Kontaktwiderstände mit einem einfachen mechanischen Prozess dünn abgetragen werden. Daneben sind lediglich eventuelle Gratrückstände an den Bipolar-Halbplatten zu entfernen und eine Reinigung der Platten, die mittels Druckluft erfolgen kann, notwendig, bevor die Platten einbaufertig vorliegen. Besonders die kurze Prozesskette im Vergleich zu duroplastisch gebundenen Compounds oder metallischen Bipolarplatten macht die Spritzgießtechnik besonders attraktiv für eine massenhafte und kosteneffiziente Herstellung von Bipolarplatten.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein stabil und reproduzierbar laufender Spritzgießprozess mit einer Zykluszeit von lediglich 18 Sekunden pro Halbplatte erfolgreich aufgebaut werden. In mehreren Serienproduktionen, bei denen im Durchschnitt 2000 Bipolar-Halbplatten pro Tag hergestellt wurden, konnte die Massenproduktionstauglichkeit des Compound-Materials, des Herstellungsprozesses sowie der Artikel-Eigenschaften nachgewiesen werden. Dabei zeigen die spritzgießtechnisch hergestellten Bipolarplatten nach einem gleichmäßigen Anschleifen aller Oberflächen Standardabweichungen des elektrischen Widerstandsverhaltens von weniger als 5 % und Gewichtsabweichungen von weniger als 0,5 %, was eine sehr positive Indikation für die Prozessgüte darstellt. Die erreichten elektrischen Widerstände der spritzgegossenen Bipolarplatten sind mit denen heißgepresster Compoundplatten vergleichbar und zeigen im Brennstoffzellenbetrieb die Möglichkeit, selbst hohe Stromdichten von über 1000 mA/cm² zu erzielen.

Daneben zeigen die Ergebnisse der Warmformbeständigkeitsuntersuchung, dass hochgefüllte Graphit-Compounds erheblich höheren Temperaturen widerstehen können als für Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen erforderlich sind. Die hier entwickelten Spritzgieß-Compounds ermöglichen Anwendungstemperaturen von bis zu 110 °C, wobei noch höhere Temperaturen von 120 - 130 °C als durchaus möglich erscheinen.

Neben dem Spritzgießprozess ist auch die Anwendbarkeit der Bipolarplatten in betriebsfähigen Brennstoffzellen ein sehr wichtiger Indikator für die Qualität der gesamten Prozesskette. Es soll hierbei nicht verschwiegen werden, dass das Umspritzen der Gasführungs-löcher einen erheblichen Anspruch an den Spritzgießprozess und an das zu verarbeitende Compound-Material stellte. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Materialien und Prozesse konnten diesem Anspruch gerecht werden. Dabei hat die Konstruktion der Bipolarplatte mit ihren schrägen Gasführungs-Longlöchern, die strömungsgünstiger zum Volumenstrom während der Einspritzphase liegen als rechteckige Löcher am Plattenrand, einen bedeutenden Anteil an diesen Ergebnissen. Die Erkenntnisse und Erfahrungen, die im Rahmen dieser Arbeit gemacht und aufgebaut wurden, stellen eine Basis für weitergehende Schritte hin zu einer größeren Serienproduktion von spritzgegossenen Bipolarplatten dar.

Vor dem Hintergrund einer massiven Kostenreduktion sind dabei neben dem schnellen Herstellungsprozess auch die Materialkosten zu erwähnen. Durch Verwendung von günstigen und nachhaltig zu beziehenden Rohstoffen ist es gelungen, die Compoundkosten mit 6 €/kg in einem günstigen Rahmen zu halten. Für eine zukünftige Großserienproduktion sind dennoch kostengünstigere Rohstoffe zu identifizieren, die Compoundkosten in einem Rahmen von 2 - 3 €/kg ermöglichen, damit hochgesteckte Kostenziele für Bipolarplatten von 6 €/kW erreichbar werden.

Das Thema Qualitätssicherung spielt zusätzlich eine übergeordnete Rolle bei der Beurteilung eines geeigneten Herstellverfahrens für kostengünstige Bipolarplatten. Jeder einzelne Prozessschritt ist dabei hinsichtlich seiner qualitätsbeeinflussenden Auswirkungen zu berücksichtigen, wobei eine kurze Prozesskette mit wenigen Einzelschritten klare Vorteile gegenüber einem aufwändigeren Verarbeitungsverfahren aufweist. Spritzgegossene Compound-Bipolarplatten können hier Vorzüge für den Aufbau eines Qualitätssicherungssystems aufzeigen. Die im Rahmen dieser Arbeit vollzogenen Untersuchungen stellen jedoch nur erste Anhaltspunkte einer Qualitätssicherung dar. Es fehlt noch die Überprüfung der Geometriedaten, des Ionenauslöseverhaltens und der Permeabilität der Spritzgieß-Bipolarplatten, was ein wichtiges Aufgabenfeld zukünftiger Untersuchungen darstellt. Ebenso würden "post mortem" Untersuchungen an Bipolarplatten, die in einem Brennstoffzellen-Dauerversuch über mehrere Tausend Stunden betrieben wurden, interessante und wichtige Erkenntnisse liefern. Die bisher gemachten Erfahrungen in dieser Richtung zeigen keinerlei Befund, was die Qualitätsbeeinflussung der Bipolarplatten nach einem mehrhundertstündigen Zelleinsatz betrifft.

Die Ergebnisse dieser Arbeit legen nahe, dass für zukünftige Entwicklungen an Spritzgieß-Bipolarplatten nicht ein immer höherer Füllgrad zur Erzielung möglichst geringer Widerstandswerte zielführend ist, sondern ein möglichst stabiler und reproduzierbar laufender Herstellungsprozess mit hoher und gleich bleibender Qualität den Forderungen eines Brennstoffzellen-Marktes gerecht würde. Dazu sind neue, fließfähigere Compounds zu

entwickeln die zu größeren und vor allem dünneren Bipolarplatten verarbeitet werden können. Die Reduktion der Restwandstärke in den Bipolar-Halbplatten ist dabei ein vorzuhebendes Thema der Plattenkonstruktion, der werkzeugtechnischen Auslegung und der Prozessentwicklung.

Die Ergebnisse des Widerstandsverhaltens von Spritzgieß-Bipolarplatten zeigen deutlich, dass nicht der ohmsche Widerstand des Compounds, sondern die insgesamt drei Kontaktwiderstände einer zweiteiligen Platte den Großteil des Gesamtwiderstandes ausmachen. Zur Reduktion der Kontaktwiderstände müssen demnach neue Oberflächen-Nachbehandlungsverfahren entwickelt werden, die diese nachhaltig positiv beeinflussen. Erste Voruntersuchungen mit einer Plasmabehandlung der Oberflächen ergaben dabei sehr vielversprechende Ergebnisse, die sich jedoch noch nicht dauerhaft einstellen ließen.

Aktuelle Spritzgießversuche mit einem niedriger gefüllten Compound zeigten eine erhebliche Reduktion der Spritzgieß-Prozessanforderungen. Dieser Umstand konnte dazu genutzt werden, die minimale Restwandstärke von bisher 1 mm auf einen deutlich niedrigeren Wert von 400 μm zu reduzieren. Dabei gelang es, 3,0 mm dünne, wassergekühlte Bipolarplatten herzustellen, wobei beide Flowfield-Strukturen 0,6 mm tief sind. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen einen Querschnitt durch diese Bipolarplatten und das Widerstandsverhalten einer zweiteiligen Bipolarplatte nach einer Plasmabehandlung der Oberflächen:

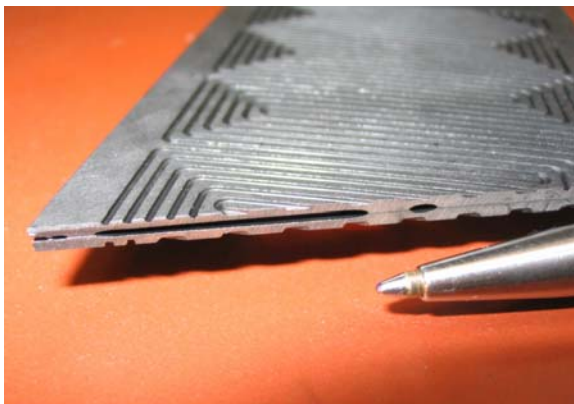


Abbildung 11.1: Querschnitt durch eine 3,0 mm dicke, wassergekühlte Bipolarplatte

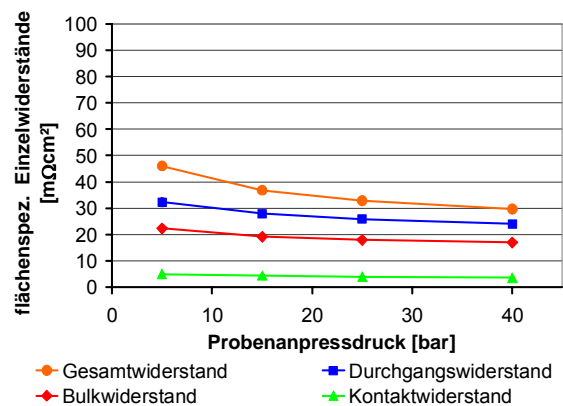


Abbildung 11.2: Widerstandsverhalten einer plasmabehandelten Spritzgieß-Bipolarplatte

Diese Ergebnisse verdeutlichen das große Potential, welches im Spritzgießen von Compound-Bipolarplatten vorhanden ist. Dabei ist nicht die Verarbeitung immer anspruchsvollerer Compounds entscheidend, sondern die Betrachtung der gesamten Prozesskette. Neben der Entwicklung neuer Nachbehandlungsverfahren zur Kontaktwiderstandsreduktion der Bipolarplatten ist der Aufbau einer produktionsbegleitenden Qualitätssicherungskette ebenso wichtig wie eine automatisierte Fertigung der Brennstoffzellen selbst, um diese zu einem marktfähigen Produkt entwickeln zu können.

12 Anhang

12.1 Einspritzkennwerte

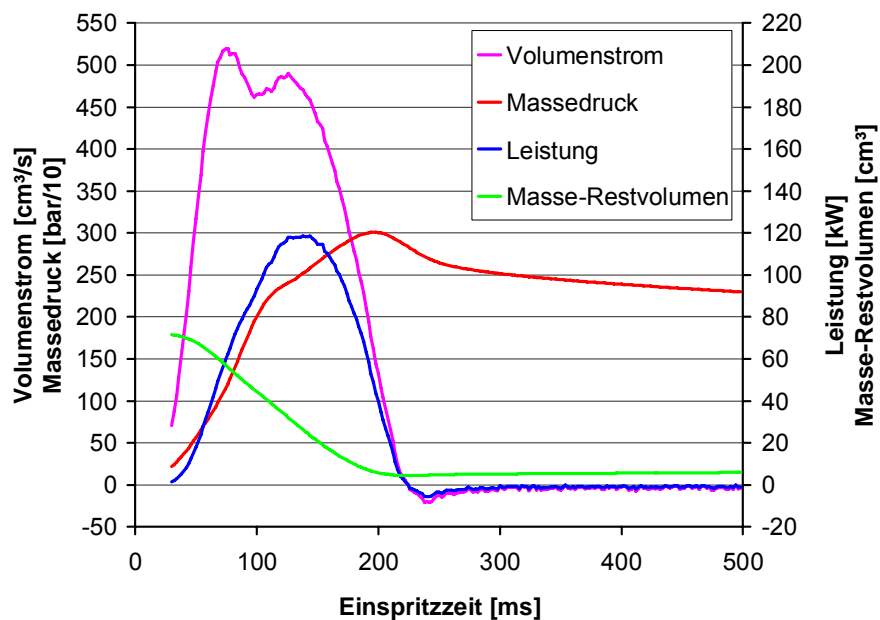


Diagramm 12.1: Zeitlicher Verlauf der Einspritzkennwerte bei einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C und einem vorgegebenen Volumenstrom von 510 cm³/s

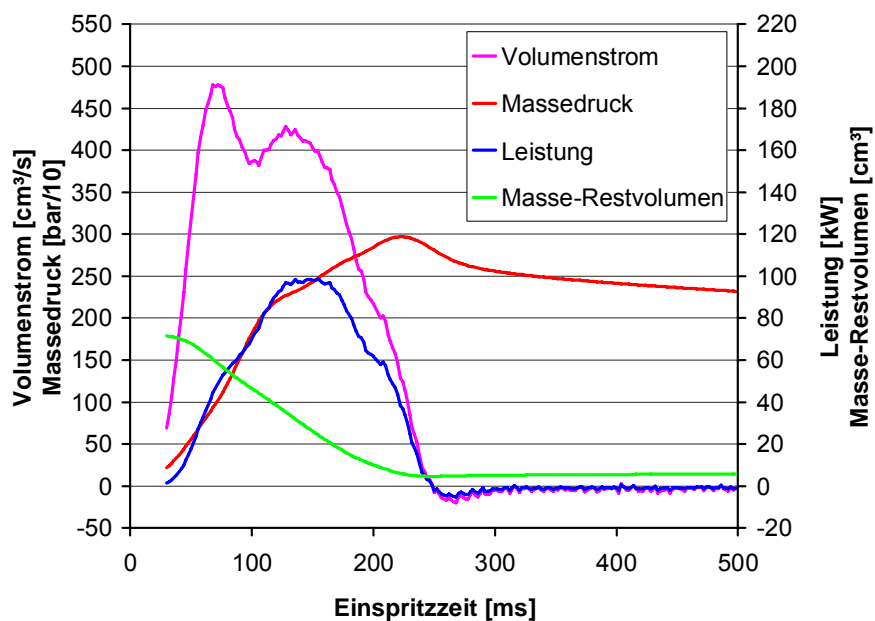


Diagramm 12.2: Zeitlicher Verlauf der Einspritzkennwerte bei einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C und einem vorgegebenen Volumenstrom von 435 cm³/s

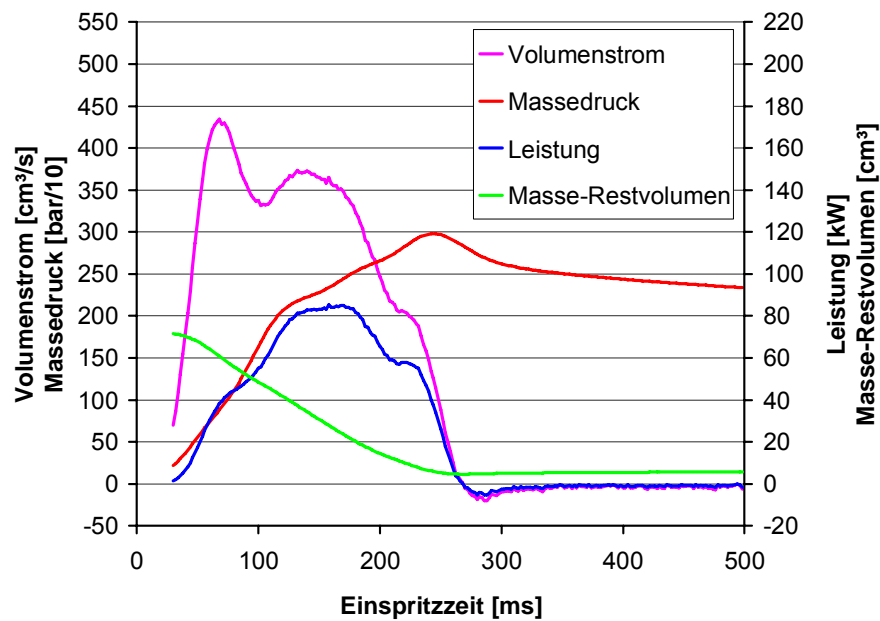


Diagramm 12.3: Zeitlicher Verlauf der Einspritzkennwerte bei einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C und einem vorgegebenen Volumenstrom von 380 cm³/s

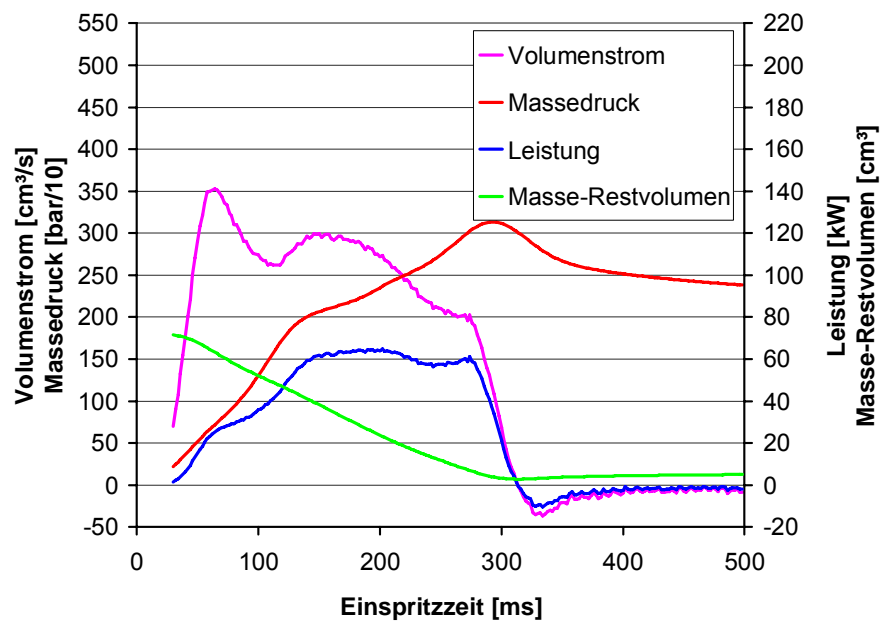


Diagramm 12.4: Zeitlicher Verlauf der Einspritzkennwerte bei einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C und einem vorgegebenen Volumenstrom von 300 cm³/s

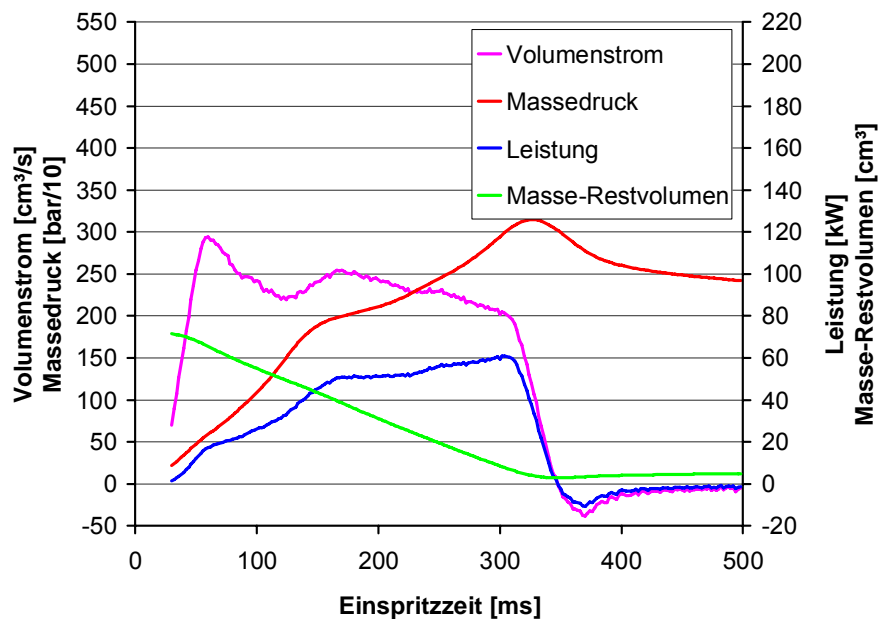


Diagramm 12.5: Zeitlicher Verlauf der Einspritzkennwerte bei einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C und einem vorgegebenen Volumenstrom von 250 cm³/s

12.2 Volumenstromabhängige Einspritzleistungen

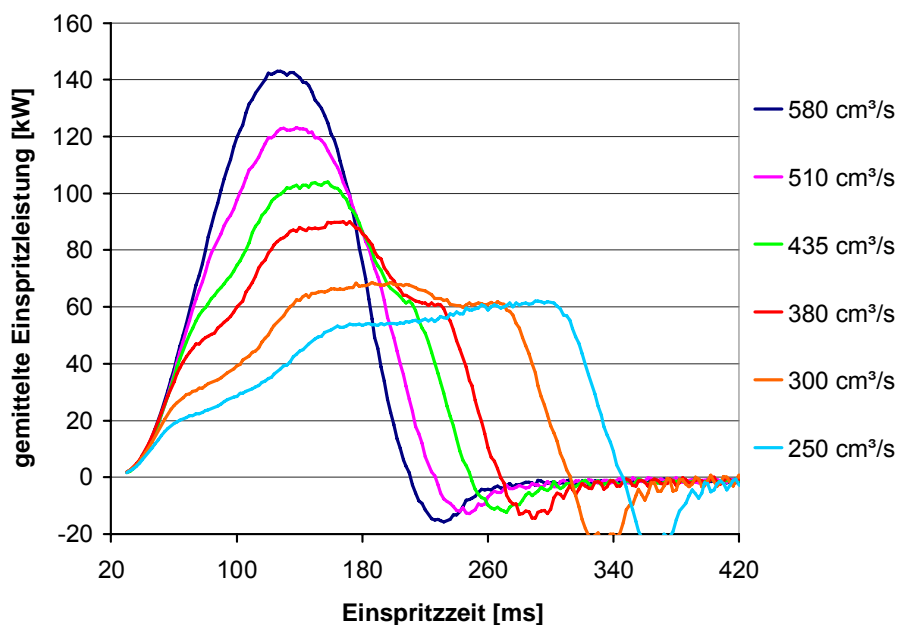


Diagramm 12.6: Verläufe der gemittelten Einspritzleistungen bei gegebenem Einspritz-Volumenstrom und einer maximalen Aggregattemperatur von 310 °C

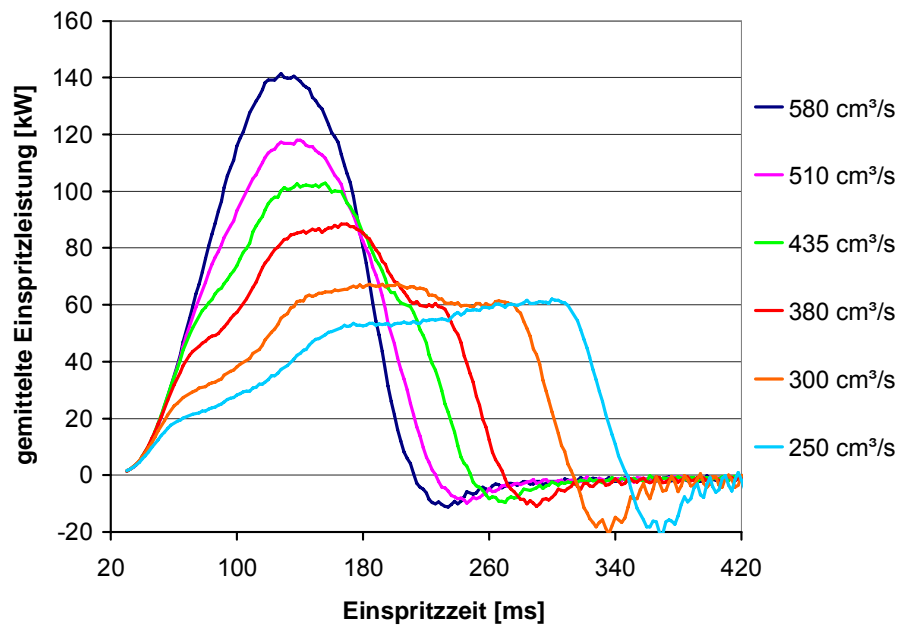


Diagramm 12.7: Verläufe der gemittelten Einspritzleistungen bei gegebenem Einspritz-Volumenstrom und einer maximalen Aggregattemperatur von 320 °C

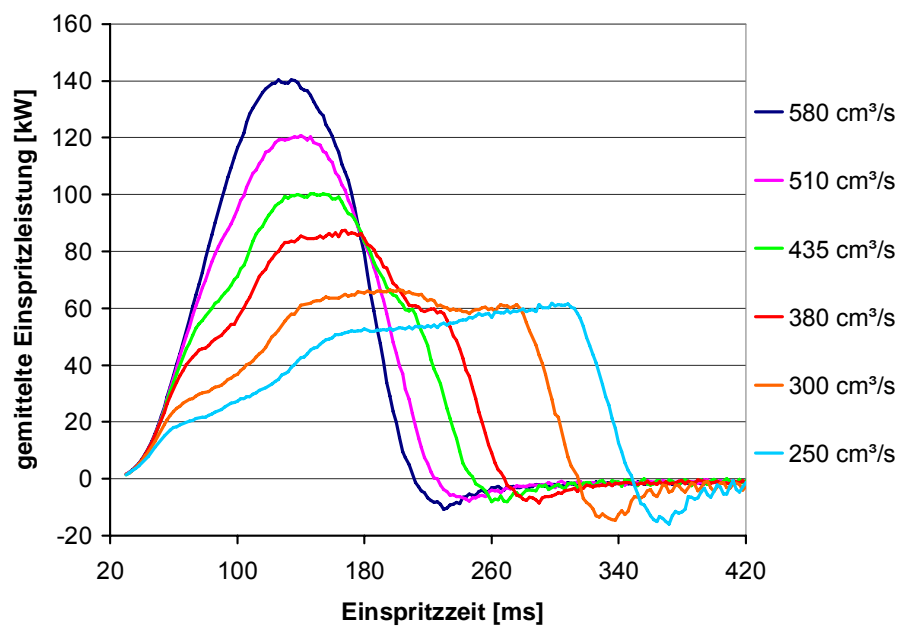


Diagramm 12.8: Verläufe der gemittelten Einspritzleistungen bei gegebenem Einspritz-Volumenstrom und einer maximalen Aggregattemperatur von 330 °C

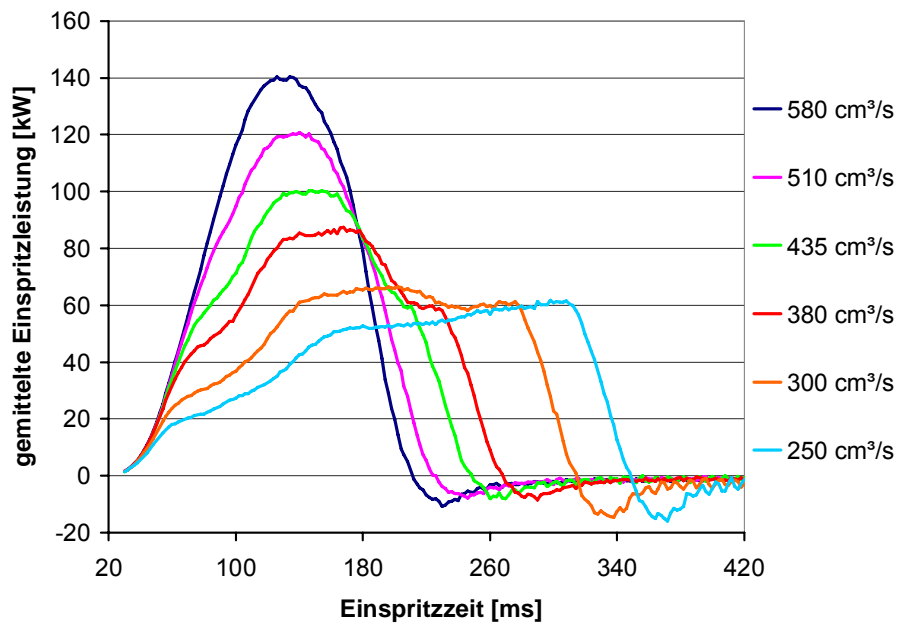


Diagramm 12.9: Verläufe der gemittelten Einspritzleistungen bei gegebenem Einspritz-Volumenstrom und einer maximalen Aggregattemperatur von 340 °C

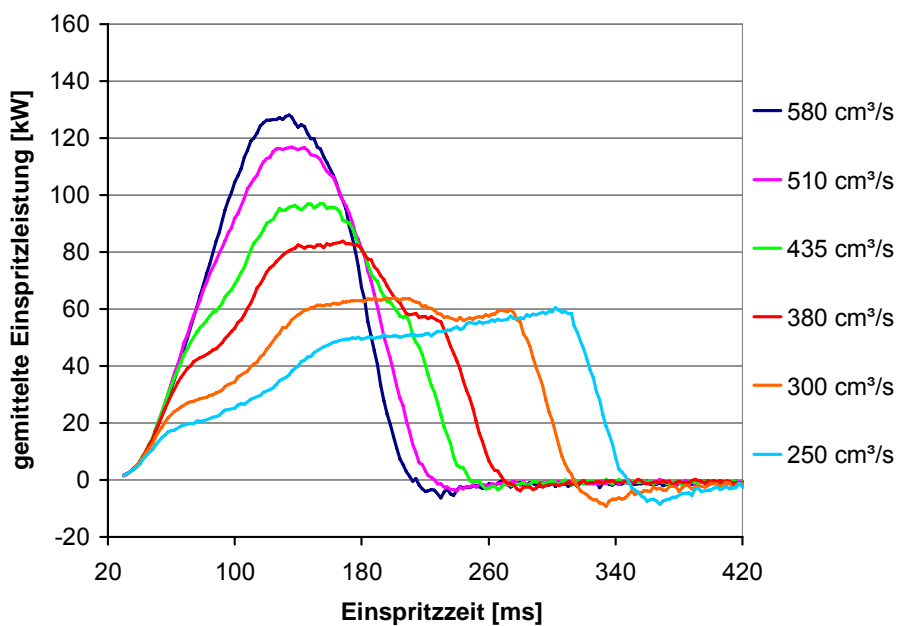


Diagramm 12.10: Verläufe der gemittelten Einspritzleistungen bei gegebenem Einspritz-Volumenstrom und einer maximalen Aggregattemperatur von 360 °C

12.3 Prozessabhängige Widerstandsverteilung

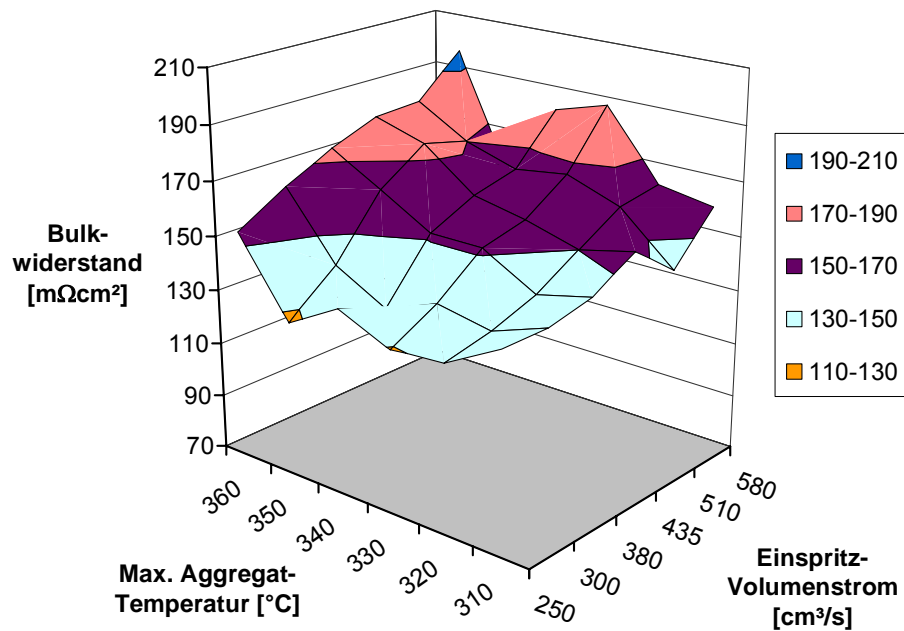


Diagramm 12.11: Flächenspezifische Bulkwiderstände von unbehandelten Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar (Darstellung um 180 ° gedreht!)

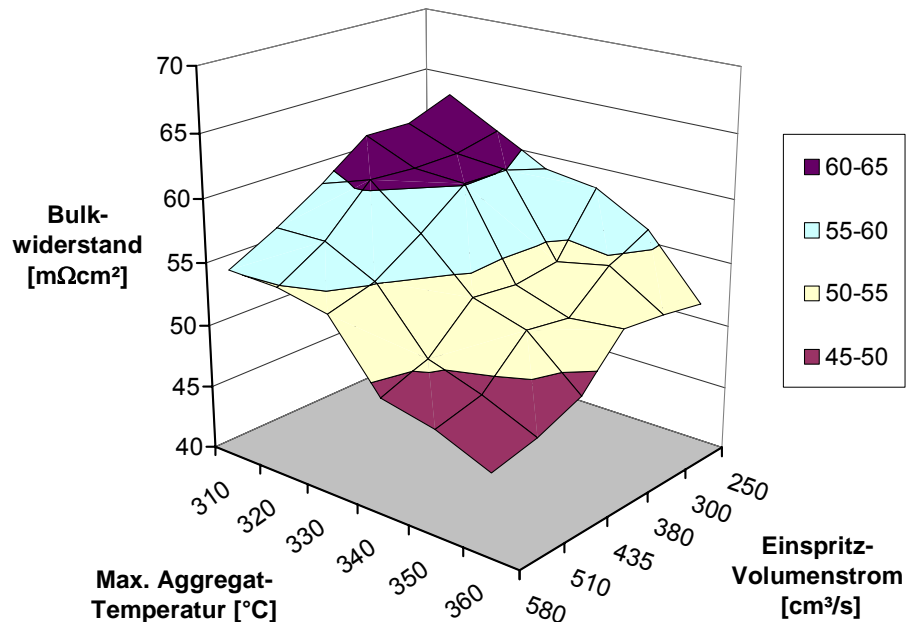


Diagramm 12.12: Flächenspezifische Bulkwiderstände von innen geschliffenen Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar

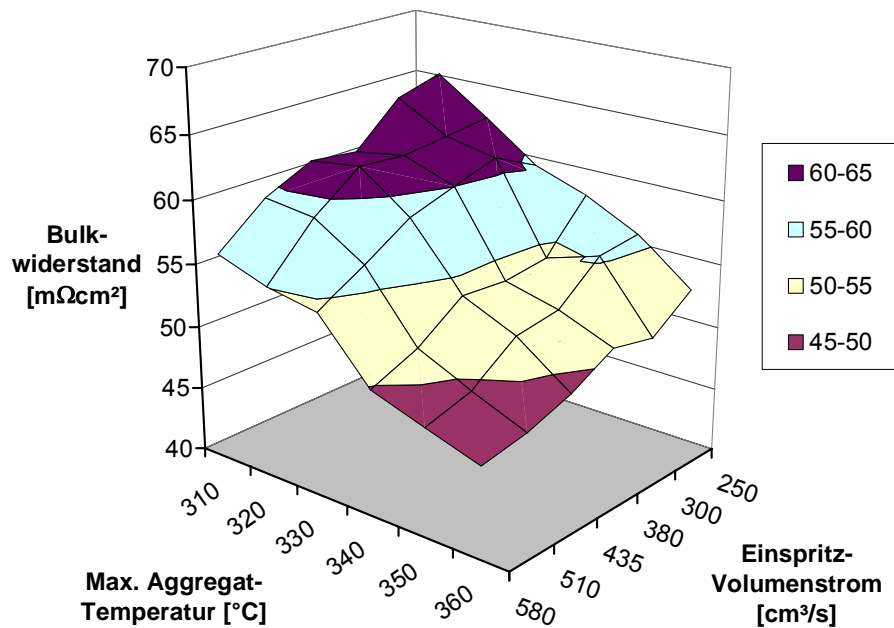


Diagramm 12.13: Flächenspezifische Bulkwiderstände von beidseitig geschliffenen Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar

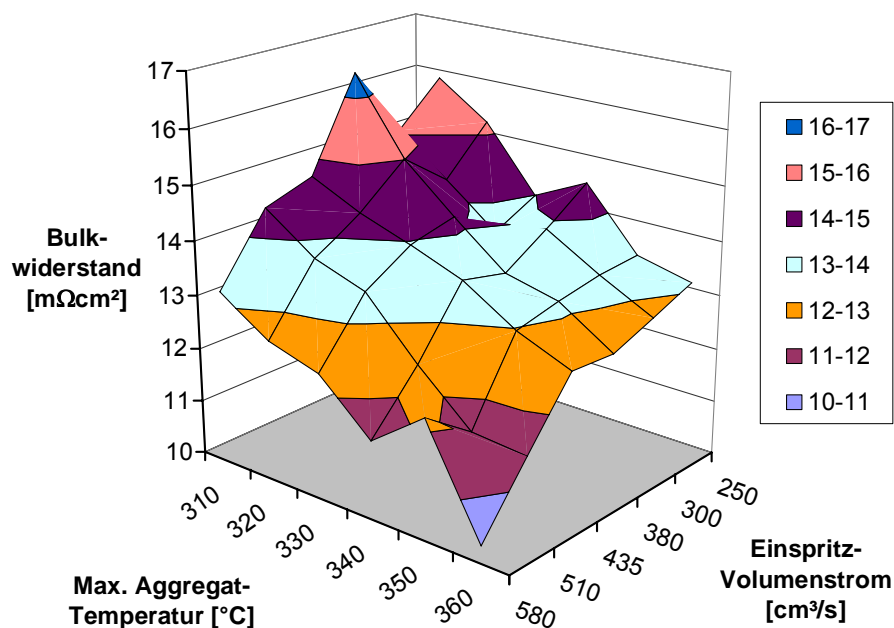


Diagramm 12.14: Flächenspezifische Bulkwiderstände von unbehandelten Spritzgieß-Bipolar-Halbplatten bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar

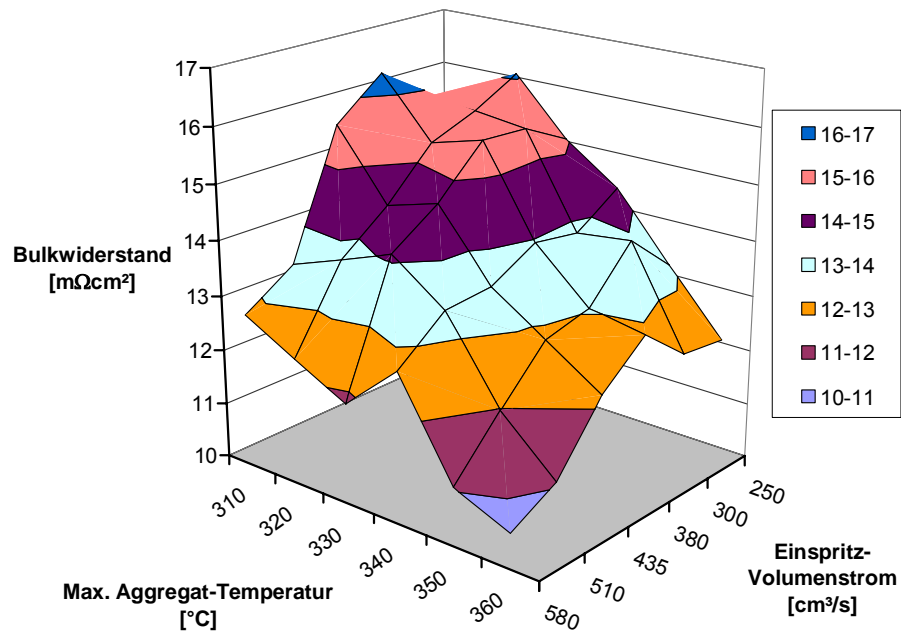


Diagramm 12.15: Flächenspezifische Bulkwiderstände von beidseitig geschliffenen Spritzgieß-Bipolar-Halbplatten bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar

12.4 Produkt aus Widerstand und Einspritzenergie

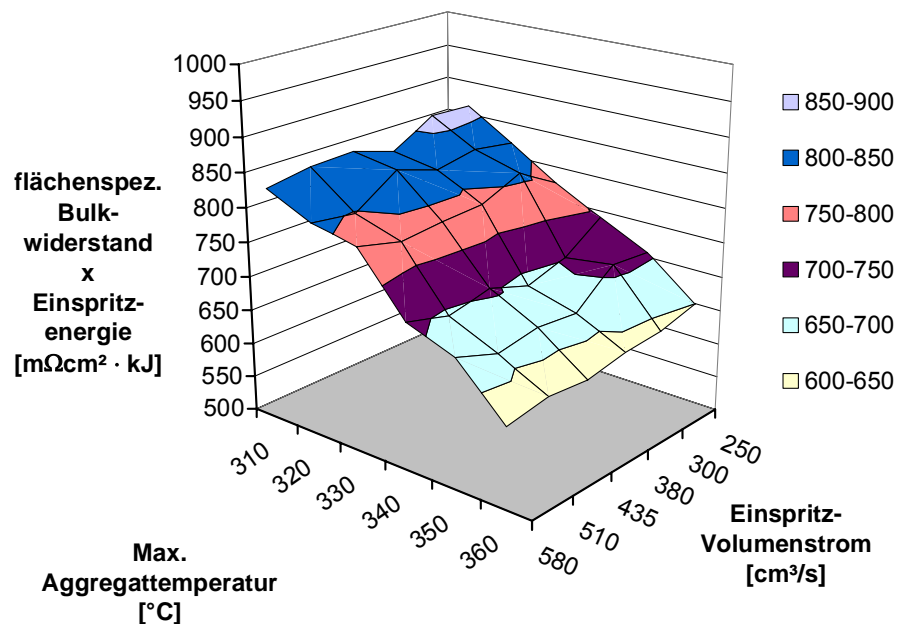


Diagramm 12.16: Produkt aus flächenspezifischem Bulkwiderstand beidseitig geschliffener Spritzgieß-BPP und der mechanischen Einspritzenergie bei variierten Herstellungsparametern

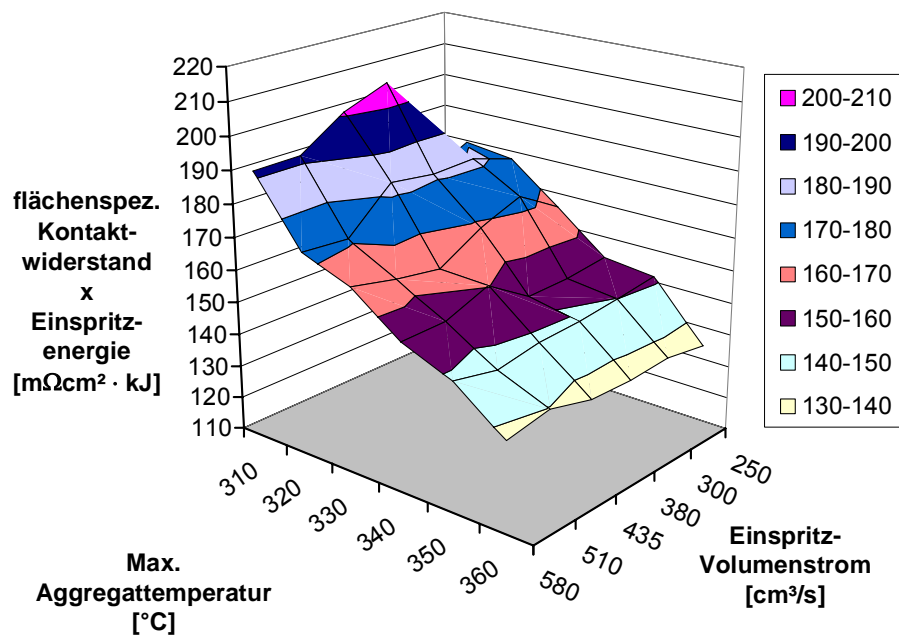


Diagramm 12.17: Produkt aus flächenspezifischem Kontaktwiderstand beidseitig geschliffener Spritzgieß-BPP und der mechanischen Einspritzenergie bei variierten Herstellungsparametern

12.5 Flächenscan-Widerstandsuntersuchung an spritzgegossenen Bipolarplatten

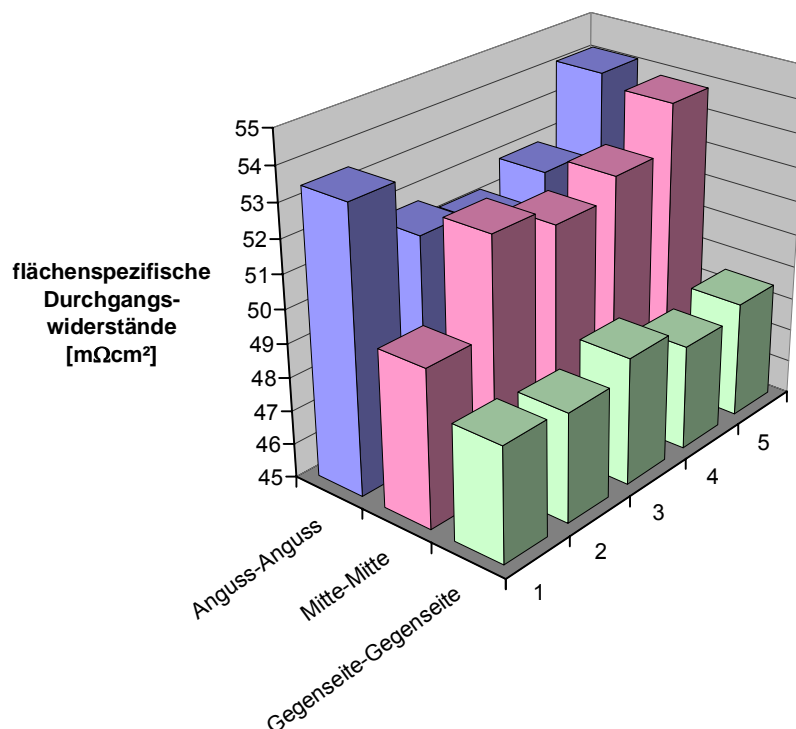


Diagramm 12.18: Flächenscan-Untersuchung (3 x 5 Felder) des flächenspezifischen Durchgangswiderstandes bei übereinander liegenden Angussseiten der Bipolar-Halbplatten - Anpressdruck 25 bar

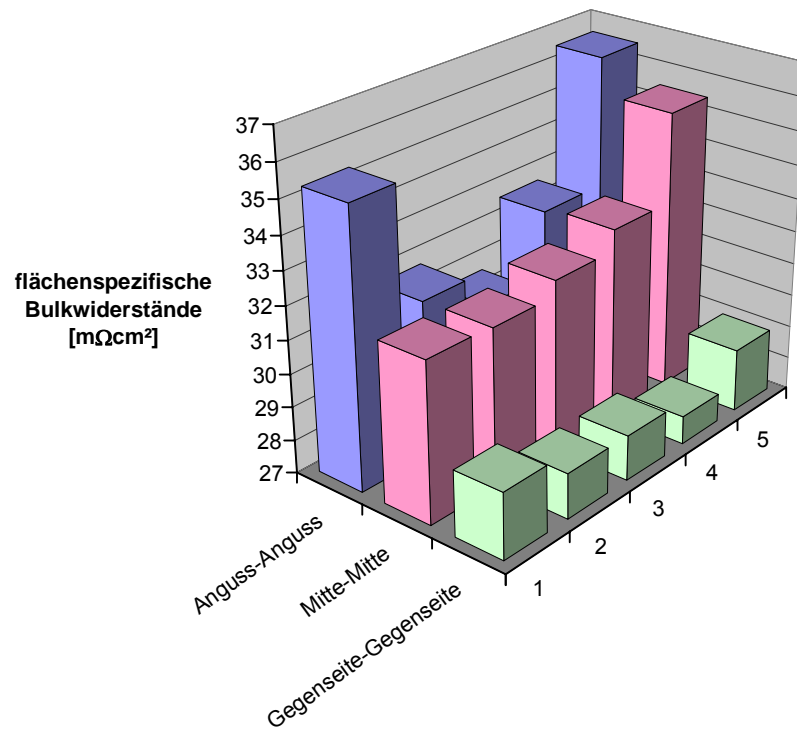


Diagramm 12.19: Flächenscan-Untersuchung (3 x 5 Felder) des flächenspezifischen Bulkwiderstandes bei übereinander liegenden Angussseiten der Bipolar-Halbplatten - Anpressdruck 25 bar

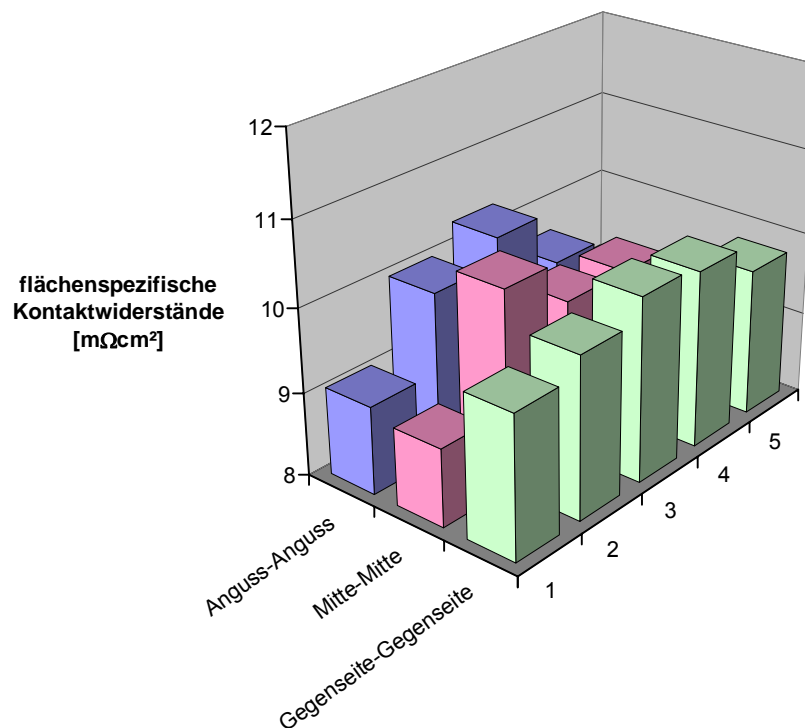


Diagramm 12.20: Flächenscan-Untersuchung (3 x 5 Felder) des flächenspezifischen Kontaktwiderstandes bei übereinander liegenden Angussseiten der Bipolar-Halbplatten - Anpressdruck 25 bar

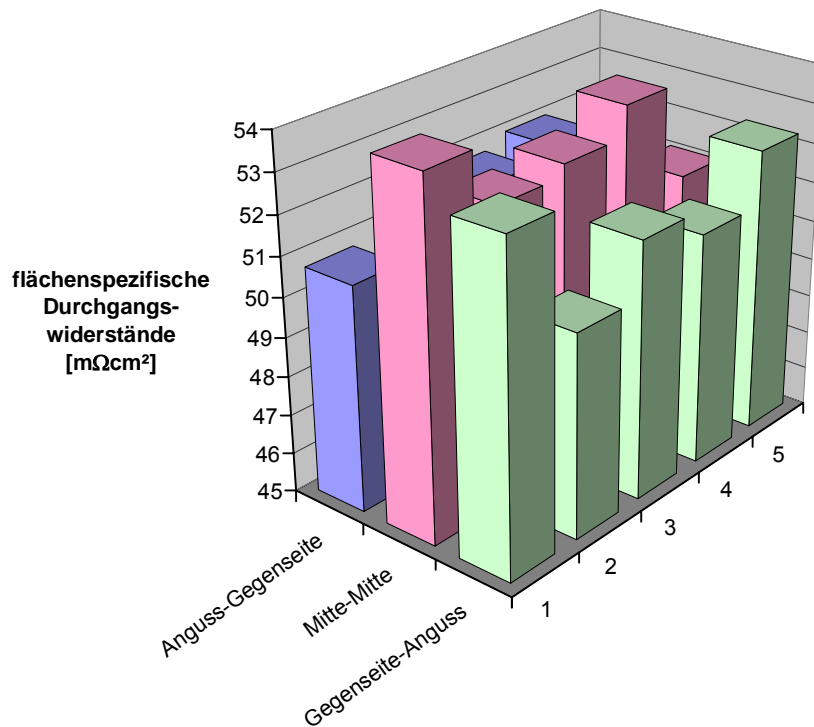


Diagramm 12.21: Flächenscan-Untersuchung (3 x 5 Felder) des flächenspezifischen Durchgangswiderstandes bei versetzt angeordneten Angussseiten der Bipolar-Halbplatten - Anpressdruck 25 bar

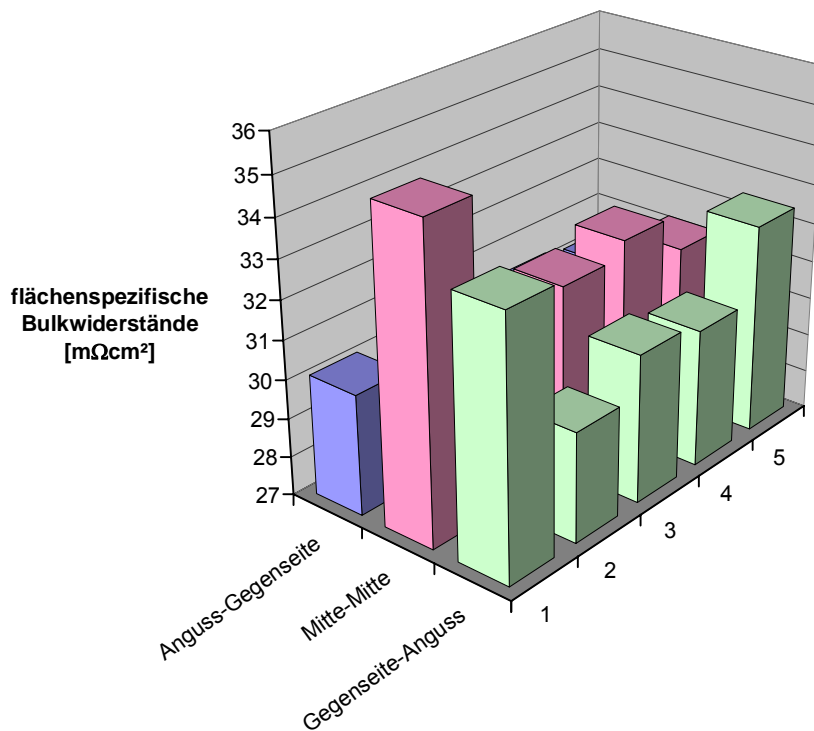


Diagramm 12.22: Flächenscan-Untersuchung (3 x 5 Felder) des flächenspezifischen Bulkwiderstandes bei versetzt angeordneten Angussseiten der Bipolar-Halbplatten - Anpressdruck 25 bar

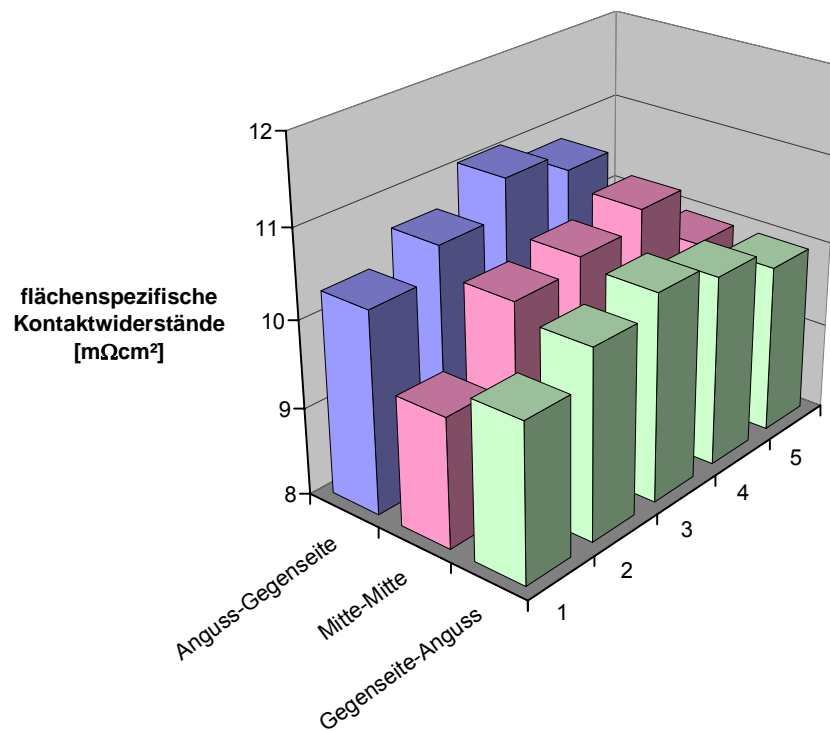


Diagramm 12.23: Flächenscan-Untersuchung (3 x 5 Felder) des flächenspezifischen Kontaktwiderstandes bei versetzt angeordneten Angussseiten der Bipolar-Halbplatten - Anpressdruck 25 bar

13 Quellenverzeichnis:

- [Bacher-01] : Bacher, J., Öttinger, Oswin, Dr.-Ing. : Europäische Patentanmeldung Nr.: EP 1 221 432 A2 der Firma SGL Carbon AG, *Mit Acrylharzen imprägnierte Körper aus expandiertem Graphit*, Anmeldetag: 29.11.2001
- [Ballard] : Nexa™ Power Module Installation Manual and Integration Guide, Ballard Power Systems Inc. Version: September 12, 2002
- [Banhardt] : Banhardt, V. : *Bipolarplatten für Niedertemperatur-Brennstoffzellen*, Vortrag beim Kongress "Brennstoffzellen - Marktchancen für den Mittelstand -" Köln, 19.02.2002
- [Blunk-1] : Blunk, R., Zhong, F. : *Automotive Composite Fuel Cell Bipolar Plates: Hydrogen Permeation Concerns*, J. Power Sources, 159 (2006) 533-542
- [Blunk-2] : Blunk, R., et al. : *Low Contact Resistant PEM Fuel Cell*, United States Patent No.: US 6,811,918 B2, November 2004
- [BMC] : BMC – Bulk Molding Compounds Inc.: Werkstoffdatenblatt eines Vinyl Ester Bipolarplatten-Materials, Bezeichnung BMC 940 Compression Moulding Grade
http://www.bulkmolding.com/datasheets/informational/BMC_940.pdf
- [Burfeind] : Burfeind, J. : *HT-PEM-Stackentwicklung am ZBT*, Riesaer Brennstoffzellen-Workshop - „Aktuelle Entwicklungstendenzen in der PEM-BZ-Technologie“ - Riesa, 27. Februar 2007
- [Bohmann] : Bohmann, D. : Internet-Informationsbroschüre der borit Leichtbau-Technik GmbH, <http://www.borit.de/Downloads/borit%20Leichtbau-Technik.pdf>
- [Cunningham] : Cunningham, N., Lefèvre, M., Lebrun, G., Dodelet, J. : *Measuring the through-plane electrical resistivity of bipolar plates (apparatus and methods)*, J. Power Sources 143 (2005) 93-102
- [DIN 75] : Deutsche Norm des Normenausschusses Kunststoffe (FNK) im Deutschen Institut für Normung e.V.; DIN 75 (Teile 1–3) - Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit, Teil 1 – Allgemeines Prüfverfahren, Teil 2 – Kunststoffe und Hartgummi, Teil 3 – Hochbeständige härtbare Schichtstoffe und langfaserverstärkte Kunststoffe; Deutsche Fassung DIN EN ISO 75 (1-3), September 2004
- [DIN 306] : Deutsche Norm des Normenausschusses Kunststoffe (FNK) im Deutschen Institut für Normung e.V.; DIN 306 - Bestimmung der Vicat-Erweichungstemperatur (VST); Deutsche Fassung DIN EN ISO 306, Oktober 2004

- [DIN 1133] : Deutsche Norm des Normenausschusses Kunststoffe (FNK) im Deutschen Institut für Normung e.V.; DIN 1133 - Bestimmung der Schmelze-Massenfließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten; Deutsche Fassung EN ISO 1133, September 2005
- [DIN 54811] : Deutsche Norm des Normenausschusses Kunststoffe (FNK) im Deutschen Institut für Normung e.V.; DIN 54811 - Bestimmung des Fließverhaltens von Kunststoffschmelzen mit einem Kapillar-Rheometer, Mai 1984
- [Eisenhuth-04] : Eisenhuth :Technisches Datenblatt zu Bipolarplatten PPG 86 (Polypropylen) aus der Entwicklung der SGL Carbon AG, 2004
- [Fritz] : Fritz, W. : Metallische Bipolarplatten-Fertigung mittels wirkmediengestützter Umformung, Projektinformation einem mit NRW-Landesmitteln geförderten Projektes, http://www.brennstoffzelle-nrw.de/fileadmin/daten-/Projekt/laufend/PI_42_Graebener_D-06.pdf, 2006
- [Ganski] : von Ganski, A., Müller, A., Kauranen, A., Hell, B. : *Injection moulding of graphite composite bipolar plates*, J. Power Sources 154 (2006) 467-471
- [Gieck-95] : Gieck, K. + R. : Technische Formelsammlung 30. deutsche Auflage 1995
- [GK-1] : Graphit für Polymer-Werkstoffe; Technische Information der Firma Graphit Kropfmühl AG
- [GK-2] : Blähgraphit; Technische Information der Firma Graphit Kropfmühl AG
- [Heinzel-1] : Heinzel, A., Mahlendorf, F., und Roes, J. : *Brennstoffzellen – Entwicklung, Technologie, Anwendung*, 3. Auflage 2006 – ISBN 3-7880-7741-7
- [Heinzel-2] : Heinzel, A.; Beckhaus, P.; Bandlamudi, G.; Saborni, M. : *Membrane fuel cells for high and low operation temperature - a comparison* Nordic PEM Fuel Cell Conference 2006, 25.-27. September 2006, Stockholm, Schweden
- [Hensen-1] : Hensen, F. ; u.a. Hrsg. : Handbuch der Kunststoffextrusionstechnik, Band I Grundlagen. München, Wien: Hanser 1989. – ISBN 3-446-14340-8
- [Hermann] : Hermann, A., Chaudhuri, T., Spagnol, P. : *Bipolar plates for PEM fuel cells: A review*, J. Power Sources 30 (2005) 1297-1302
- [Hollemann] : Hollemann, A., Wiberg, E., Wiberg, N. : *Lehrbuch der organischen Chemie*, Gruyter; Auflage: 101., Januar 1995
- [Huang-1] : Huang, C., Lai, J., Chen, Y. : *Corrosion-resistant component for PEM fuel cells*, J. Power Sources 131 (2004) 162-168

- [Huang-2] : Huang, J., Baird, D., McGrath, J., : *Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite material*, J. Power Sources 150 (2005) 110-119
- [Kaiser-1] : Kaiser, R., Fritz, H.-G. : *Parameters influencing the electrical performance of highly conductive polymer compounds for fuel cell applications*, Proceedings of the 18th annually meeting of the Polymer Processing Society (PPS18)
- [Kaiser-2] : Kaiser, R., Fritz, H.-G. : *Elektrisch leitfähige Compounds für Brennstoffzellen-Komponenten*, 18. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium 2003
- [Kaiser-3] : Kaiser, W. : *Entwicklung und Charakterisierung metallischer Bipolarplatten für PEM-Brennstoffzellen*, Dissertation an der Universität Bayreuth, 2003
- [Kaufmann] : Kaufmann, A. - Fraunhofer ICT, Pfinztal : *Hochgefüllte elektrisch leitfähige Thermoplaste für Bipolarplatten in Brennstoffzellen*, Vortrag auf dem 7. VDI-Kunststoff-Forum Münster, 22.05.2003
- [Mahlendorf] : Mahlendorf, F., Heinzel, A., Beckhaus, P., Kreuz, C., Derieth, T., Bandlamudi, G., Burfeind, J. : *Advances in Materials for HT-PEM Applications* Fuel Cell Seminar, 13.-17. November 2006, Hawaii, USA
- [Mehta] : Mehta, V., Cooper, J. S. : *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing*, J. Power Sources 114 (2003) 32-53
- [Menges-1] : Menges, G. : *Werkstoffkunde Kunststoffe*, ISBN 3-446-21257-4; Carl Hanser Verlag
- [Mepsted] : Mepsted, G. O., Moore, J. M. : *Performance and durability of bipolar plate materials*, Handbook of Fuel Cells - Volume 3, Chapter 24, 2003
- [Middelman] : Middelman, E., Kout, W., Vogelaar, B., Lenssen, J., de Waal, E. : *Bipolar plates for PEM fuel cells*, J. Power Sources 118 (2003) 44-46
- [Müller] : Müller, A., Kauranen, P., von Ganski, A. : *Injection moulding of graphite composite bipolar plates*, J. Power Sources 154 (2006) 467-471
- [Nguyen] : Nguyen, T., He, W. : *Integrated flow field design*, Handbook of Fuel Cells - Volume 3, Chapter 28, 2003
- [Niemzig] : Niemzig, Oliver : *Entwicklung eines portablen PEM-Brennstoffzellen-systems mit Bipolarplatten aus einem elektronisch leitfähigen thermoplastischen Compound-Material*, Dissertation an der Universität Duisburg-Essen, 2006
- [Oh] : Oh, I.-H., Cho, E. A., Jeon, U.-S., Hong, S.-A., Kang, S.-G. : *Performance of a 1 kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates*, J. Power Sources 142 (2005) 177-183

- [Oszcipok] : Oszcipok, M. : *Start- und Abschaltvorgänge in PEM-Brennstoffzellen unter 0 °C*, Dissertation an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2006
- [Peil] : Peil, S., Koepsell, M. : Abschlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben Nr.: 34 Z: *Herstellung von Reinstwasser mit Hilfe eines kombinierten Elektrolyse-/Brennstoffzellenverfahrens*, Forschungsstelle: Institut für Energie und Umwelttechnik e.V. (IUTA) Duisburg, 2003
- [REM-Uni] : Rasterelektronenmikroskop des Instituts für Produkt Engineering - Lehrstuhl für Werkstofftechnik der Universität Duisburg-Essen
- [Riedel] : Riedel, E. : *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin 1999
- [Rinn] : Rinn, G., Bornbaum, S. : *Graphite Bipolar Plates für PEM Fuel Cells*, Produktflyer der Schunk Kohlenstofftechnik GmbH
- [Roßberg] : Roßberg, K., Trapp, V. : *Graphite-based bipolar plates*, Handbook of Fuel Cells – Volume 3, Chapter 26, 2003
- [Ruge] : Ruge, M. D. : *Entwicklung eines flüssigkeitsgekühlten Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellenstapels mit einer Leistung von 6,5 kW*, Dissertation an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (Diss. ETH Nr. 14901), 2003
- [Schunk] : Schunk Kohlenstofftechnik GmbH : *Molded Bipolar Plates by Schunk*, Datenblatt – 2003
- [SGL-1] : SGL Carbon Group : Datenblatt - Bipolar Plate - PPG 86, 03/2003
- [SGL-2] : SGL Carbon Group : Datenblatt - Bipolar Plate - BBP 4, 03/2003
- [SGL-3] : SGL Carbon Group : Datenblatt - Bipolar Plate - BMA5, 03/2003
- [SGL-4] : SGL Carbon Group : Datenblatt - Bipolar Plate - Expandet Graphite, 03/2003
- [Shores] : Shores, D., Deluga, G. : *Basic materials corrosion issues*, Handbook of Fuel Cells - Volume 3, Chapter 23, 2003
- [Spahr-01] : Spahr, M., Cattaneo, C. : Streb, K. : United States Patent Nr.: US 2006/0286025 der Timcal AG, *Process for the production of graphite powders of increased bulk density*, Veröffentlichungsdatum: 21.12.2006
- [TIMCAL-1] : *Introduction to Carbon Black*, Technische Information der Firma TIMCAL
- [Turner] : Turner, J., Wang, H.: *Corrosion Protection of Metallic Bipolar Plates for Fuel Cells*, DOE Hydrogen Program - FY 2006 Annual Progress Report
- [VW] : *VW verkündet Durchbruch bei Brennstoffzellen*, Pressemitteilung von Volkswagen am 31.10.2006

- [Wilkinson] : Wilkinson D. P., Vanderleeden, O. : *Serpentine flow field design*, *Handbook of Fuel Cells* – Volume 3, Chapter 27, 2003
- [Wind] : Wind, J., LaCroix, A., Braeuninger, S., Hedrich, P., Heller, P., Schudy, M. : *Metal bipolar plates and coatings*, *Handbook of Fuel Cells* – Volume 3, Chapter 25, 2003
- [Wolf] : Wolf, H., Willert-Porada, M. : *Electrically conductive LCP-carbon composite with low carbon content for bipolar plates application in polymer electrolyte membrane fuel cell*, *J. Power Sources* 153 (2006) 41-46
- [Wortberg] : Wortberg, J., Schmachtenberg, E. : Übungsskript - Einführung in die Kunststofftechnik des Instituts für Kunststofftechnik und Kunststoffmaschinen (IK²) der Universität Essen, Stand: 27.10.2000
- [Yoon] : Yoon, Y., Lee, W., Park, G., Yang, T., Kim, C. : *Effects of channel and rib widths of flow field plates on the performance of a PEMFC*, *Int. Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1363-1366

14 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Funktionsprinzip einer Membranbrennstoffzelle [Heinzel-1].....	5
Abbildung 2.2:	Produktionsprozess-Ablauf eines thermoplastisch (PP) gebundenen Compounds [Ganski].....	18
Abbildung 2.3:	Produktionsprozess-Ablauf eines mit einem Duroplasten gebundenen Compounds [Ganski].....	18
Abbildung 3.1:	Leitungspfad durch die Kontaktstellen der Graphitflocken in einer nicht leitfähigen Kunststoffmatrix.....	20
Abbildung 3.2:	Leitungspfade durch die Kontaktstellen der Graphitflocken und der leitfähigen Ruß-Bindermatrix	20
Abbildung 3.3:	Geöffneter Labormessknetter Rheomix 3000p zur Herstellung von Compoundmaterial	21
Abbildung 3.4:	Montierte Heißpressform für zylindrische Probekörper mit Heizring und Kühlwasseranschlüssen	22
Abbildung 3.5:	Im Heißpressverfahren hergestellte, zylindrische Probekörper ($\varnothing 16$ mm; Länge ~15 mm)	22
Abbildung 3.6:	Schematische Darstellung der Widerstandsmessung nach dem Potentialmessverfahren.....	23
Abbildung 3.7:	Potentialmessvorrichtung mit Polklemmen für zylindrische Probekörper ..	23
Abbildung 3.8:	Geöffnete Polklemmen mit polierten und vergoldeten Edelstahl-schneidringen	23
Abbildung 3.9:	Ansichtsdarstellung des Messaufbaus zum Potentialmessverfahren mit den verschiedenen zu berücksichtigenden Widerständen	24
Abbildung 3.10:	Leitungspfade durch ein ternäres Compound-System bei einem Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix von unter 30 Gew.-%	30
Abbildung 3.11:	Leitungspfade durch ein ternäres Compound-System bei einem Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix von 30 - 50 Gew.-%	30
Abbildung 3.12:	Leitungspfade durch ein ternäres Compound-System bei einem Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix von über 50 Gew.-%	30
Abbildung 4.1:	Hexagonale Schichtgitter-Kristallstruktur von Graphit [Riedel]	37

Abbildung 4.2:	Industriemischer zum Vormischen der Füllstoffkomponenten im Extruder- park	42
Abbildung 4.3:	Querschnitt durch einen zweigängigen Doppelschneckenextruder im Bereich des Feststoffeinzuges [Hensen-1].....	46
Abbildung 4.4:	Doppelschneckenextruder mit Dosieranlage.....	46
Abbildung 4.5:	Selbst entwickelte Extruderdüse mit sechs konzentrischen Austrittsdüsen und konischem Prallkegel.....	47
Abbildung 5.1:	Hauptansicht der Zeichnung mit Hauptmaßen der gefrästen Bipolarplatte	52
Abbildung 5.2:	3D-Modell der gefrästen, einteiligen Bipolarplatte im Gasein-/auslass- bereich	52
Abbildung 5.3:	Konstruktions-Hauptansicht der Spritzgieß-Bipolarplatte mit Anguss nach Konzept 1. Die Querschnitte (A-A ; B-B) durch das Flowfield sind zwanzig- fach vergrößert	54
Abbildung 5.4:	3D-Modell der Vor- und Rückseite einer Bipolar-Halbplatte nach Konzept 2	57
Abbildung 5.5:	Aufgeschnittene Ansicht des 3D-Modells einer zweiteiligen Bipolarplatte nach Konzept 2.....	58
Abbildung 5.6:	Konstruktionszeichnung mit Hauptmaßen der Bipolar-Halbplatte nach Konzept 2	59
Abbildung 6.1:	Spritzgießmaschine der Firma <i>ARBURG</i>	62
Abbildung 6.2:	Hydraulische Spritzgießmaschine der Firma <i>Krauss-Maffei - Typ KM300- 1900C2</i> im Labor des Fachgebietes Energietechnik der Universität Duisburg-Essen.....	63
Abbildung 6.3:	Prinzipieller Aufbau einer Spritzgießmaschine	64
Abbildung 7.1:	Zwei-Platten-Modell zur Beschreibung der Scherung in bewegten Schmelzen. [Wortberg]	89
Abbildung 7.2:	Fließkurven verschiedener Fluide [Menges-1]	90
Abbildung 7.3:	Zeichnung der Rheologie-Messdüsen	94
Abbildung 7.4:	Foto der Rheologie-düsenfassung (rechts) mit drei Düsen (Durchmesser: 4 – 3 – 2 mm)	95
Abbildung 7.5:	Aufgeschnittene Rheologiedüsenfassung mit den drei Düsen verschie- denen Querschnitts	95

Abbildung 7.6:	Screenshot der Messprogramm-Oberfläche mit Ampellichtern zur zeitgenauen Maschinensteuerung	96
Abbildung 8.1:	Darstellung der elektrischen Einzel-Widerstandskomponenten.....	115
Abbildung 8.2:	Schematische Darstellung des Aufbaus und der Verschaltung der Widerstandsmessapparatur	118
Abbildung 8.3:	Vollständig aufgebaute Vierpol-Widerstandsmessapparatur.....	119
Abbildung 8.4:	Unbehandelte Bipolarplatte - Flowfield-Seite	121
Abbildung 8.5:	Angeschliffene Bipolarplatte - Flowfield-Seite	121
Abbildung 8.6:	Querschnitt durch eine BPP-Messprobe und die geöffnete Widerstandsmessapparatur - Messspitzen zielen auf Stege	122
Abbildung 8.7:	REM-Aufnahme der Bruchstelle einer unstrukturierten Spritzgieß-Compoundplatte	129
Abbildung 8.8:	REM-Aufnahme der Bruchstelle einer spritzgegossenen Bipolarplatte ..	129
Abbildung 8.9:	Oberfläche eines unbehandelten Bipolarplatten-Steges im unteren und Nutgrund im oberen Bildteil	130
Abbildung 8.10:	Oberfläche eines geschliffenen Bipolarplatten-Steges im unteren und Nutgrund im oberen Bildteil.....	130
Abbildung 9.1:	Schnittmuster zur Entnahme von drei Probekörpern aus einer Bipolarplatte für die Warmformbeständigkeitsuntersuchung.....	138
Abbildung 9.2:	Probekörper für die Warmformbeständigkeitsmessung.....	139
Abbildung 9.3:	Messpunkte der Bipolarplatte	143
Abbildung 9.4:	Verschraubter 5-Zeller-Stack mit markierten Messpunkten.....	143
Abbildung 10.1:	3D-Schnittdarstellung einer Endplatten-Baugruppe und des Medieneinlassbereichs der Brennstoffzelle.	149
Abbildung 10.2:	Explosionsdarstellung aller Bauteile einer Einzelzelle.....	150
Abbildung 10.3:	Dispositionsdarstellung eines luftgekühlten, 24-zelligen Brennstoffzellenstacks im ZBT-Design mit Hauptabmaßen	151
Abbildung 10.4:	Aufbau eines "Sub-Stacks" in eigener Montagevorrichtung	152
Abbildung 10.5:	Stackmontage auf Montagefundament mit Führungsstangen	152
Abbildung 11.1:	Querschnitt durch eine 3,0 mm dicke, wassergekühlte Bipolarplatte.....	157
Abbildung 11.2:	Widerstandsverhalten einer plasmabehandelten Spritzgieß-Bipolarplatte	157

15 Diagrammverzeichnis

Diagramm 3.1:	Bestimmung der Probenwiderstände aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden durch den Ursprung der jeweils vier Messpunkte ($U_{\text{Mess}}/I_{\text{Steuer}} = R_{\text{ges}}$; $U_{\text{Polklemme}}/I_{\text{Steuer}} = R_{\Omega}$).....	26
Diagramm 3.2:	Aufstellung der volumenspezifischen Durchgangswiderstände der Compounds mit einem Füllgrad von 60 - 85 Gew.-% über den gewichtsspezifischen Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix	27
Diagramm 3.3:	Aufstellung der volumenspezifischen Bulkwiderstände der Compounds mit einem Füllgrad von 60 - 85 Gew.-% über den gewichtsspezifischen Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix	28
Diagramm 3.4:	Aufstellung der flächenspezifischen Kontaktübergangswiderstände der Compounds mit einem Füllgrad von 60 - 85 Gew.-% über den gewichtsspezifischen Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix	28
Diagramm 3.5:	Aufstellung der errechneten Probendichte (gestrichelte Linien) und der gemessenen Probendichte (durchgezogene Linien) der heißgepressten Probekörper, bezogen auf den gewichtsspezifischen Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix	31
Diagramm 3.6:	Abweichungen der gemessenen Dichtewerte zu den errechneten Dichtewerten der heißgepressten Probekörper, bezogen auf den gewichtsspezifischen Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix	32
Diagramm 3.7:	Aufstellung der erreichten Presskräfte während des Heißpressvorgangs der verschiedenen Compounds mit einem Gesamtfüllgrad von 30 - 85 Gew.-%, bezogen auf den gewichtsspezifischen Rußanteil in der Ruß-Binder-Matrix	33
Diagramm 3.8:	Flächenspezifische Durchgangswiderstände bei 25 bar Probenanpressdruck von spritzgegossenen Bipolarplatten mit variiertem Materialzusammensetzung	35
Diagramm 4.1:	Extruderkennwerte: Schneckendrehmoment, Massetemperatur und -druck vor der Düse über der Produktionszeit, bei einem Massendurchsatz von 10 kg/h; Produktionsdatum: 27.09.2006	48
Diagramm 4.2:	Dosierleistung: Gesamt- und Füllstoffmassendurchsatz über der Produktionszeit sowie das arithmetische Mittel des Füllstoffanteils (Sollwert: 82 %) über zwei Minuten.....	49

Diagramm 6.1:	Ringdiagramm der Gesamtzykluszeit (18 sek.) eines Spritzgießprozesses zur Herstellung einer Bipolar-Halbplatte mit zeitlicher Abfolge der einzelnen Prozessphasen.....	73
Diagramm 6.2:	Zeitlicher Verlauf der Einspritzkennwerte bei einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C und einem vorgegebenen Volumenstrom von 580 cm ³ /s, gemittelt über 20 Spritzgießprozesse	81
Diagramm 6.3:	Darstellung des Integrals der mechanischen Einspritzleistung über der Einspritzzeit.....	82
Diagramm 6.4:	Temperatureinstellungen der Spritzaggregat-Zonen 2 – 5, in Abhängigkeit der gewünschten Düsentemperatur.....	85
Diagramm 6.5:	Verläufe der gemittelten Einspritzleistungen bei variierten Einspritz-Volumenströmen und einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C.	86
Diagramm 6.6:	Gegenüberstellung der mechanischen Einspritzenergien aller untersuchten Prozessparameterpunkte.....	87
Diagramm 7.1:	Darstellung von Prüfdruck und Volumenstrom in Abhängigkeit des Masserestvolumens bei einer Aggregattemperatur von 340 °C, einem eingestellten Volumenstrom von 32 cm ³ /s und einem Messdüsen-durchmesser von 2 mm	99
Diagramm 7.2:	Messreihe 1 - Darstellung des volumenstromabhängigen Prüfdrucks für die drei Rheologie-Messdüsen bei einer konstanten Spritzaggregat-Temperatur von 340 °C	100
Diagramm 7.3:	Messreihe 2 - Darstellung der volumenstromabhängigen Prüfdrücke für die Ø 2 mm Messdüse mit verschiedenen Aggregattemperaturen als Parameter	101
Diagramm 7.4:	Gegenüberstellung der "Scheinbaren Viskositäten" zur scheinbaren Schergeschwindigkeit.....	102
Diagramm 7.5:	Aufstellung der logarithmierten Prüfdrücke über die logarithmierten Schergeschwindigkeiten der drei Düsen mit Ausgleichsgeraden und deren Geradenfunktion.....	103
Diagramm 7.6:	Aufstellung der berechneten Prüfdrücke zum L/D-Verhältnis der Messdüsen mit Ausgleichgeraden und deren Geradengleichung	104
Diagramm 7.7:	Darstellung des Druckabfalls p_c und der Prüfdrücke der drei Messdüsen gegenüber der scheinbaren Schergeschwindigkeit.....	105

Diagramm 7.8:	Gegenüberstellung der wahren Schubspannung als Funktion der scheinbaren Schubspannung für die $\varnothing 2$ mm Messdüse (L/D-Verhältnis = 11,4) mit Ausgleichskurven-Funktion	106
Diagramm 7.9:	Fließkurve der logarithmierten scheinbaren Schergeschwindigkeit als Funktion der logarithmierten wahren Schubspannung mit Ausgleichsgeradengleichungen	107
Diagramm 7.10:	Fließkurve $\gamma' = f(\tau)$ eines hochgefüllten Graphit-Compounds bei unterschiedlichen Messdüsengeometrien	108
Diagramm 7.11:	Viskositätskurve $\eta = f(\gamma')$ eines hochgefüllten Graphit-Compounds bei unterschiedlichen Messdüsengeometrien	108
Diagramm 7.12:	Fließkurve $\gamma' = f(\tau)$ eines hochgefüllten Graphit-Compounds bei unterschiedlichen Aggregattemperaturen	109
Diagramm 7.13:	Viskositätskurve $\eta = f(\gamma')$ eines hochgefüllten Graphit-Compounds bei unterschiedlichen Aggregattemperaturen	110
Diagramm 7.14:	Vergleich der Viskositätskurven $\eta = f(\gamma')$ von reinem Polypropylen bei 230 °C und hochgefülltem Compound bei 340 °C	111
Diagramm 8.1:	Flächenspezifische Einzelwiderstände einteiliger, unstrukturierter Spritzgießproben	114
Diagramm 8.2:	Flächenspezifische Einzelwiderstände zweiteiliger, beidseitig strukturierter Spritzgieß-Bipolarplatten	114
Diagramm 8.3:	Flächenspezifische Einzelwiderstände aus der Vermessung von 20 GDL-Proben der Firma GORE - Typ Carbel TM CL	120
Diagramm 8.4:	Flächenspezifische Einzelwiderstände einer zweiteiligen Spritzgieß-Bipolarplatte	124
Diagramm 8.5:	Volumenspezifische Leitwerte einer zweiteiligen Spritzgieß-Bipolarplatte	124
Diagramm 8.6:	Flächenspezifische Durchgangswiderstände von unbehandelten Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar	125
Diagramm 8.7:	Flächenspezifische Durchgangswiderstände von innen geschliffenen Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar	126

Diagramm 8.8:	Flächenspezifische Durchgangswiderstände von beidseitig geschliffenen Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar.....	126
Diagramm 8.9:	Flächenspezifische Kontaktwiderstände von unbehandelten Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar	127
Diagramm 8.10:	Flächenspezifische Kontaktwiderstände von beidseitig geschliffenen Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar.....	128
Diagramm 8.11:	Prozentuale und absolute Aufteilung der flächenspezifischen Einzelwiderstandskomponenten einer Spritzgieß-BPP, bei einem Anpressdruck von 25 bar SG-Parameter: 350 °C max. Aggregattemperatur und 580 cm ³ /s Einspritz-Volumenstrom	131
Diagramm 8.12:	Produkt aus flächenspezifischem Durchgangswiderstand beidseitig geschliffener Spritzgieß-BPP und der mechanischen Einspritzenergie bei variierten Herstellungsparametern.....	132
Diagramm 9.1:	Auftragung der Hysteresekurve zur temperaturabhängigen Dickenänderung der Warmformbeständigkeits-Messapparatur.....	137
Diagramm 9.2:	Temperaturverlauf und Dickenänderungen der Messapparatur bzw. Bipolarplattenprobe während der Warmformbeständigkeitsmessung	140
Diagramm 9.3:	Verlauf der Probendicke und der spezifischen Dickenänderung über der Messpoltemperatur.....	141
Diagramm 9.4:	Erweichungstemperaturen aller untersuchten Messproben	142
Diagramm 9.5:	Ergebnisse der Dickenvermessung des Auslagerungs-Stacks	144
Diagramm 9.6:	Prozentuale Differenz der Ergebnisse zur Dickenvermessung der Bipolarplatten im Randbereich.....	145
Diagramm 9.7:	Prozentuale Differenz der Ergebnisse zur Dickenvermessung der Bipolarplatten im Flowfeldbereich	145
Diagramm 10.1:	Strom-/Spannungs-Kennlinie und Leistungsverhalten eines luftgekühlten 24-Zellen-Stacks mit spritzgegossenen Bipolarplatten.....	153
Diagramm 12.1:	Zeitlicher Verlauf der Einspritzkennwerte bei einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C und einem vorgegebenen Volumenstrom von 510 cm ³ /s.....	158

Diagramm 12.2: Zeitlicher Verlauf der Einspritzkennwerte bei einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C und einem vorgegebenen Volumenstrom von 435 cm ³ /s.....	158
Diagramm 12.3: Zeitlicher Verlauf der Einspritzkennwerte bei einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C und einem vorgegebenen Volumenstrom von 380 cm ³ /s.....	159
Diagramm 12.4: Zeitlicher Verlauf der Einspritzkennwerte bei einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C und einem vorgegebenen Volumenstrom von 300 cm ³ /s.....	159
Diagramm 12.5: Zeitlicher Verlauf der Einspritzkennwerte bei einer maximalen Aggregattemperatur von 350 °C und einem vorgegebenen Volumenstrom von 250 cm ³ /s.....	160
Diagramm 12.6: Verläufe der gemittelten Einspritzleistungen bei gegebenem Einspritz-Volumenstrom und einer maximalen Aggregattemperatur von 310 °C...	160
Diagramm 12.7: Verläufe der gemittelten Einspritzleistungen bei gegebenem Einspritz-Volumenstrom und einer maximalen Aggregattemperatur von 320 °C...	161
Diagramm 12.8: Verläufe der gemittelten Einspritzleistungen bei gegebenem Einspritz-Volumenstrom und einer maximalen Aggregattemperatur von 330 °C...	161
Diagramm 12.9: Verläufe der gemittelten Einspritzleistungen bei gegebenem Einspritz-Volumenstrom und einer maximalen Aggregattemperatur von 340 °C...	162
Diagramm 12.10: Verläufe der gemittelten Einspritzleistungen bei gegebenem Einspritz-Volumenstrom und einer maximalen Aggregattemperatur von 360 °C...	162
Diagramm 12.11: Flächenspezifische Bulkwiderstände von unbehandelten Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar (Darstellung um 180 ° gedreht!).....	163
Diagramm 12.12: Flächenspezifische Bulkwiderstände von innen geschliffenen Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar.....	163
Diagramm 12.13: Flächenspezifische Bulkwiderstände von beidseitig geschliffenen Spritzgieß-BPP bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar.....	164
Diagramm 12.14: Flächenspezifische Bulkwiderstände von unbehandelten Spritzgieß-Bipolar-Halbplatten bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar.....	164

Diagramm 12.15: Flächenspezifische Bulkwiderstände von beidseitig geschliffenen Spritzgieß-Bipolar-Halbplatten bei variierten Herstellungsparametern - Anpressdruck 25 bar	165
Diagramm 12.16: Produkt aus flächenspezifischem Bulkwiderstand beidseitig geschliffener Spritzgieß-BPP und der mechanischen Einspritzenergie bei variierten Herstellungsparametern	165
Diagramm 12.17: Produkt aus flächenspezifischem Kontaktwiderstand beidseitig geschliffener Spritzgieß-BPP und der mechanischen Einspritzenergie bei variierten Herstellungsparametern.....	166
Diagramm 12.18: Flächenscan-Untersuchung (3 x 5 Felder) des flächenspezifischen Durchgangswiderstandes bei übereinander liegenden Angussseiten der Bipolar-Halbplatten - Anpressdruck 25 bar	166
Diagramm 12.19: Flächenscan-Untersuchung (3 x 5 Felder) des flächenspezifischen Bulkwiderstandes bei übereinander liegenden Angussseiten der Bipolar-Halbplatten - Anpressdruck 25 bar	167
Diagramm 12.20: Flächenscan-Untersuchung (3 x 5 Felder) des flächenspezifischen Kontaktwiderstandes bei übereinander liegenden Angussseiten der Bipolar-Halbplatten - Anpressdruck 25 bar	167
Diagramm 12.21: Flächenscan-Untersuchung (3 x 5 Felder) des flächenspezifischen Durchgangswiderstandes bei versetzt angeordneten Angussseiten der Bipolar-Halbplatten - Anpressdruck 25 bar	168
Diagramm 12.22: Flächenscan-Untersuchung (3 x 5 Felder) des flächenspezifischen Bulkwiderstandes bei versetzt angeordneten Angussseiten der Bipolar-Halbplatten - Anpressdruck 25 bar	168
Diagramm 12.23: Flächenscan-Untersuchung (3 x 5 Felder) des flächenspezifischen Kontaktwiderstandes bei versetzt angeordneten Angussseiten der Bipolar-Halbplatten - Anpressdruck 25 bar	169

16 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Vor- und Nachteilen verschiedener Bipolarplatten-Materialien [Niemzig] .	13
Tabelle 2.2:	Verarbeitungsinformation eines duroplastisch gebundenen Compounds [BMC]	16
Tabelle 6.1:	Aufstellung des zu untersuchenden Prozessparameterfeldes.....	84
Tabelle 7.1:	Aufstellung der für die jeweilige Messdüse eingestellten Volumenströme während der rheologischen Untersuchung.....	97
Tabelle 8.1:	Gegenüberstellung verschiedener Graphit-Compound-Widerstände laut Herstellerangaben für unstrukturierte, einteilige Probekörper	134
Tabelle 9.1:	Darstellung der sechs untersuchten Punkte des Prozessparameterfeldes	138
Tabelle 9.2:	Durchschnittliche Erweichungs-Temperaturen aller Probenabschnitte...	142

Lebenslauf

Persönliche Daten

Vor- und Zunahme	Can Gernot Kreuz
Geburtsdatum und -ort	18.10.72 in Siegen
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1979-1983	Grundschule in Hilchenbach
1983-1992	Gymnasium Stift-Keppel in Hilchenbach
	Abschluss: Abitur

Ausbildung

09/1992-06/1995	Ausbildung zum Technischen Zeichner bei der Fa. SMS Demag in Hilchenbach Abschluss: Facharbeiter
-----------------	--

Studium

10/1995-05/2001	Studium der Schiffstechnik an der Gerhard-Mercator- Universität in Duisburg Abschluss: Diplom-Ingenieur (DII)
-----------------	---

Anstellungen

06/2001-05/2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Maschinenbau - Fachgebiet Energietechnik der Gerhard- Mercator-Universität Duisburg
seit 05/2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für BrennstoffzellenTechnik gGmbH Duisburg